

OM PYRIDINENS PLATINABASER.

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD VID LUNDS UNIVERSITET

MED VEDERBÖRLIGT TILLSTÅND

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

Å KEMISKA LÄROSALEN ONSDAGEN DEN 26 MAJ 1886, KL. 10 F. M.

AF

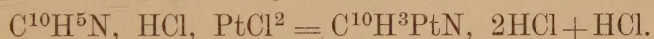
S. G. HEDIN, SMÅL.,

FILOSOFIE LICENTIAT.

LUND 1886.

MALMSTRÖM & KOMP'S BOKTRYCKERI.

Den först bekanta platinaförening, deri pyridin ingick som beståndsdel, var dubbelsaltet af platinaklorid och pyridinklorid, ett salt, som först framställes af pyridinens upptäckare, engelsmannen TH. ANDERSON. I en uppsats med titel „Vorläufige Notiz über die Zersetzungen der Platindoppelsalze der organischen Basen“¹ redogjorde samme kemist för några sönderdelningsprodukter af detta salt. Genom att koka en vattenlösning deraf fem till sex dagar lyckades han öfverföra hela saltmängden till ett i vatten olösligt, gult pulver af sammansättningen $C^{10}H^3PtN, 2HCl$.² Den så erhållna produkten kallade han dubbelt saltsyrad platinopyridin, då han uti den nya basen platinopyridin såg en motsvarighet till platinammin. Reaktionen skedde enligt formeln:



Utträdandet af HCl ur dubbelsaltet försiggick dock mycket lättare, om till lösningen sattes en för mättning af denna quantitet syra jemnt tillräcklig mängd pyridin. Af denna platinopyridinklorid kunde Anderson ej med alkalier erhålla den fria basen, men genom dubbel sönderdelning med silfversalter framstälde han andra föreningar. Emellertid kunde han blott erhålla kromatet i sådan form, att det kunde analyseras.

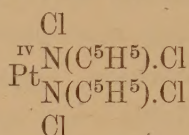
Då Anderson kokade pyridinplatinaklorid med *ett öfverskott* af pyridin och afdunstade produkten till torrhet, erhöll han vid behandling med

¹ Annalen d. Ch. u. Ph. Bd. 96, sid. 199.

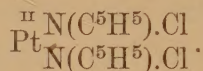
² I denna och de följande formlerna af Anderson betyda bokstäfverna equivalenter.

vatten en kristallinisk återstod, som ur kokande alkohol afsatte sig i nålformiga kristaller. Denna förening skref han $C^{10}H^4PtN$, HCl och benämnde den saltsyrad platosopyridin. Andersons försök hafva sedermera upprepats och hans resultat i allo bekräftats af LIEBERMANN och PAAL.¹

Att ifrågavarande pyridinföreningar äro analoga med platina-ammoniakföreningarna, antydde redan Anderson, då han jämförde platinopyridinbasen med platinammin och platosopyridin med platosammin. Om så är fallet, böra ock de åsigter, som efterhand framstälts angående ammoniakföreningarna såsom de bäst bekanta kroppar af detta slag, kunna tillämpas äfven på pyridinföreningarna. Också har BLOMSTRAND uti „Chemie der Jetztzeit“² tolkat de af Anderson framställda salterna i öfverensstämmelse med sin åsigt om ammoniakderivaternas konstitution. Med atomistiska formler blir då platinopyridinkloriden:



och platosopyridinkloriden:



I sammanhang härmed har Professor Blomstrand rörande platina-pyridinbasernas särskilda betydelse i allmänt teoretiskt hänseende önskat att med egna ord meddela följande:

„I platinapyridinbasernas tillvaro har jag funnit ett särdeles kraftigt stöd för min uppfattning af metallammoniakerna i allmänhet, och detta såväl beträffande de enkla amminernas som de mera komplicerade diamminernas atomistiska byggnad.

Vid tidpunkten för utgifvandet af det citerade arbetet (Ch. d. Jetztzeit 1869) kunde endast i det förra hänseendet eller i fråga om de enkla *amminerna* en jämförelse ifrågakomma mellan platinans pyridin- och ammoniakderivater.

Metallammoniakernas märkliga klass och de åsigter, hvartill jag kommit rörande deras rationella konstitution, hade (l. c. s. 280—292) af mig

¹ Berl. Ber. 1883 sid. 531.

² Heidelberg 1869, sid. 409.

anförts såsom talande bevis jemte andra af samma art för nödvändigheten att i motsats till den nyare typtheoriens apodiktiska fordran af ett konstant atomvärde erkänna möjligheten af detsammas vexling eller, hvad särskildt det här ifrågavarande grundämnet beträffar, af ett 5-atomigt qväfve vid sidan af det 3-atomiga. Den gamla frågan: är salmiaken efter radikaltheorien $\text{NH}^4.\text{Cl}$ eller efter typtheorien $\text{NH}^3.\text{HCl}$, hade öfvergått till spörsmålet om qväfvets atomvärde, vare sig 5 eller 3 efter formeln $\text{NH}^4.\text{Cl}$ eller 3 efter formeln $\text{NH}^3.\text{HCl}$.

Liksom här godtyckligt kunde skrivas det ena eller det andra, så var det också vid de enklaste metallderivaterna af ammoniak ingenting i vägen för ett fullkomligt godtyckligt val mellan motsvarande formuleringssätt. Reisetts 2:dra klorid kunde lika väl efter Gerhardts metallamintheori skrivas $\text{PtNH}^2.\text{HCl}$ ($= \text{ptNH}^2.\text{HCl}$) som med radikalformeln $\text{PtNH}^3.\text{Cl}$ eller efter nuvarande uttryckssätt $\text{Pt}(\text{NH}^2.\text{HCl})^2$ lika väl som $\text{Pt}(\text{NH}^3.\text{Cl})^2$.

I ANDERSONS pyridinderivater med platina, som först senare blefvo mig bekanta och således först bland tilläggen i slutet (s. 407) kunde omnämnas, fann jag ett särdeles välkommet supplerande led i bevisningen. Platokloriden måste skrivas $\text{PtN}(\text{C}^{10}\text{H}^5)\text{Cl}$ eller med atomer $\text{Pt}(\text{NC}^5\text{H}^5.\text{Cl})^2$. Det 3-atomiga C^5H^5 medgaf ej afskiljandet af någon amiden NH^2 motsvarande del. ANDERSON kunde väl ännu, om också med stor tveksamhet, tilltro sig att ifrån pyridinkomplexen lösbryta väte för att efter Gerhardts teori komma till formeln $\text{PtNC}^{10}\text{H}^4.\text{HCl}$. Såsom redan då måste antagas som gifvet och såsom vi nu med full säkerhet veta, får eller kan något sådant ej ske. C^5H^5 är ohjelpigen med 3 enheter bundet vid qväfvet, NR har intagit platsen för NH^3 .

Det har legat nära till hands att äfven i fråga om *diamminerna* på enahanda sätt i motsvarande pyridinbaser söka ett stöd för riktigheten af min uppfattning af deras sammansättning.

Grundtanken i denna är, att bildningen af diamminer (triamminer, tetramminer o. s. v.) endast är ett upprepande af den enkla amminbildningen, i det NH^3 med tillgodogörande af sina två hvilande frändskapsenheter utan något slags förändring i öfrigt inträder såsom nytt kopp-

lingsled mellan två membra, som förut bundit hvarandra: $\text{MCl} + \text{NH}^3 = \text{M.NH}^3.\text{Cl}$; $\text{M.NH}^3.\text{Cl} + \text{NH}^3 = \text{M.NH}^3.\text{NH}^3.\text{Cl}$ o. s. v. I skarpast motsättning deremot (oberäknadt Gerhardt's typiska formel $\text{mN}^2\text{H}^5.\text{HCl}$, som på intet sätt medger någon atomistisk tolkning) står den ännu af många antagna Hoffman-Kolbe'ska substitutionsformeln $\text{MNH}^2(\text{NH}^4).\text{Cl}$, enligt hvilken väte i amminens NH^3 ersättes af ammonium, och klore således fortfarande är bunden vid dennas qväfve. Jag har, oafsedt hvad tidigare (i Berl. Ber. och J. f. pr. Ch.) i ämnet meddelats, i en särskild uppsats, som dock ej ännu kommit att till tryck öfverlemnas, sammanställt de skäl, som synts mig framför andra tala mot en sådan uppfattning. Ibland dem alla skulle påtagligen intet vara så omedelbart bevisande, som tillvaron af diamminerna motsvarande föreningar med pyridin och andra liknande nitrilbaser, i det sålunda äfven det andra NH^3 vore liksom det först inträdande utan vidare ersatt af NR .^{III} Amiddelen NH^2 , som efter den äldre formuleringen äfven här skulle förefinnas liksom i de enkla amminerna, kan ej deraf ersättas, det andra sammansättningsledet NH^4 lika så litet.

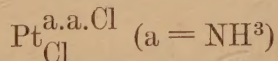
Då jag således (Jan. 1883) beredde mig tillfälle att närmare studera pyridinens förhållande till platoklorkalium, inskränkte jag mig till fastställandet af den fullkomliga öfverensstämmelsen med ammoniak och undersökningen af de 3 klorider, hvari den Peyrone'ska och de 2 Reiset-ska Ak-kloriderna finna sin fulla motsvarighet. Den lätta bildningen och den på samma gång märkvärdiga beständigheten var så mycket mera välkommen, som enahanda försök med trimetylamin förut ej ledt till önskad resultat, i det, antagligen därför att den såsom i och för sig alltför stark bas snarare verkar som ammoniumhydrat än som en ammoniak, all benägenhet synes saknas till bildande af den genom koppling med metallen uppkommande nya basradikalen. Det hufvudsakliga ändamålet å min sida var dermed uppnådt och det sökta beviset funnet, hvarför det ock varit mig ett nöje att till Lic. Hedin öfverlemla det närmare studiet af denna äfven i andra afseenden än det här berörda särdeles märkliga klass af platinabaser.

I enahanda sammanhang har jag ock att nämna, det enligt enskildt meddelande i bref äfven Professor S. M. JÖRGENSEN i Köpenhamn på senaste tiden varit sysselsatt med platinans pyridinföreningar, men i det

särskilda syfte att genom studiet af de blandade baserna (t. ex. med på en gång pyridin och ammoniak) söka vinna nya bidrag till frågan om de isomera platinabasernas konstitution.“

Professor Blomstrand ser sålunda i pyridinens platinaföreningar ett bevis för riktigheten af sin åsigt om platinaammoniakernas konstitution. Och detta bevis vinner i styrka i samma mån som analogien mellan dessa båda slag af kroppar blir bestyrkt. Ammoniakföreningarna hafva stude-rats af flera kemister, och senast har CLEVE deröfver lemnat en utförlig redogörelse med titel „on ammonical platinum bases.“¹ Angående pyridinderivaterna har deremot, oafsedt Blomstrands ofvan omtalade under-sökningar, som ej blifvit offentliggjorda, ingen, så vidt mig är bekant, haft något nytt att meddela, allt sedan Andersons uppsats blef synlig. De första resultaten af de undersökningar, som jag sålunda enligt anvis-ning af Professor Blomstrand företagit på detta område, föreligga i det följande. Ämnet har visat sig så rikt, att det visst ej kan sägas genom förevarande studium hafva blifvit ens tillnärmelsevis uttömdt. Möjligen kommer jag att i en följande uppsats komplettera mina uppgifter.

För erhållande af olika platinapyridinbaser har jag i hufvudsak be-gagnat samma metod, som användts vid ammoniakbasernas framställning. Genom direkt förening af pyridin med platinaklorur har jag sålunda er-hållit en radikal af sammansättningen, $\text{Pt},2\text{p}$. (Här liksom öfverallt i det följande är $\text{p} = \text{C}^5\text{H}^5\text{N}$.) Kokas ett salt häraf med mera pyridin, upp-tagas i molekulen ytterligare 2 mol. pyridin, och man har radikalen $\text{Pt},4\text{p}$. Då ett haloidsalt af denna radikal upphettas på vattenbad, förlorar molekulen 2 mol. pyridin, och man får åter en radikal af kvantitativa sammansättningen, $\text{Pt},2\text{p}$, hvars salter emellertid icke äro identiska med den först nämndes. De två isomera radikalerna $\text{Pt},2\text{p}$ äro således att döma af framställningssättet motsvarigheter till radikalerna i Peyrone's klorid och Reiset's andra bas. För att med ledning af framställningssät-tet förklara olikheten mellan dessa senare radikaler har CLEVE i en upp-sats med titel: „om några isomera platinabaser“² föreslagit formeln



¹ Stockholm 1872.

² K. Vet. Ak. Handl. 1870, sid. 777.

för Peyrone's klorid och



för kloriden af Reisets andra bas. Denna åsigt om de två isomera kloridernas byggnad har BLOMSTRAND i ett bihang till samma uppsats förklarat sig erkänna. I öfverensstämmelse med denna mening har jag skrivit den i första hand erhållna platina-pyridinkloridens radikal:



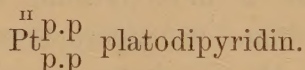
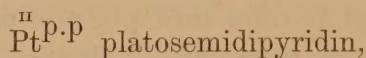
och den isomera radikalen:



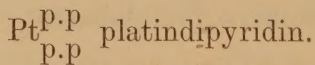
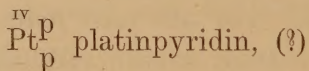
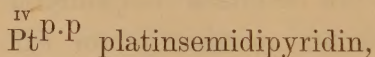
För Reisets första klorid har Blomstrand¹ föreslagit formeln: $\text{Pt}_{\text{a.a.Cl}}^{\text{a.a.Cl}}$. I analogi härmed har jag skrivit den genom kokning med ett öfverskott af pyridin erhållna radikalen:



I nyssnämnda bihang till Cleves uppsats har Blomstrand föreslagit en enkel terminologi för ammoniakbaserna. I öfverensstämmelse dermed kan man benämna ofvan skrifna radikaler på sätt, som följer:

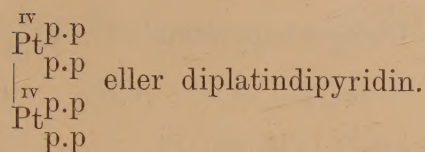


Genom stegring af platinans atomvärde har jag erhållt motsvarande platinicum-radikaler eller:



Dessutom har jag erhållit en förening, som tyder på närvaron af en med diplatindiammin analog radikal:

¹ Chem. d. J. sid. 284 o. f.



Förr än jag öfvergår till redogörelsen för de framställda föreningarna, vill jag göra några anmärkningar med afseende på analyserna. I de fall, då jag endast afsett att bestämma platinahalten, har saltet förbränts i luften; alldenstund platinapyridinföreningarna icke äro flyktiga, har härvid ingen förlust af platina kunnat uppkomma. Då jag önskat samtidigt bestämma platina och haloid, har jag dekomponerat föreningen med kolsyradt natron-kali. För att undvika förlust af haloid har jag dervid först fuktat saltet med en koncentrerad lösning af alkalit, hvarpå jag låtit vattnet afdunsta och företagit smältningen. Qväfvebestämningarna hafva gjorts volumetriskt med hjälp af Schiffs utmärkta apparat. Resultaten hafva i allmänhet utfallit tillfredsställande — dock nästan alltid något för höga. I de framställda sulfaten har jag ej genom direkt fällning med klorbarium kunnat bestämma svafvelhalten, emedan dervid skulle hafva bildats olöslig klorid. Vid alla svafvelbestämningar har jag därför använt Claëssons metod.¹ Kol- och vätebestämningarna hafva verkställts genom förbränning med kromsyrad blyoxid och syrgas.

A. Föreningar med radikalen Platosmidipyridin, $\text{Pt}^{\text{ii}} \text{P} \cdot \text{P}$.

Behandlas en vattenlösning af kaliumplatinaklorur med pyridin, så att till en mol. platinasalt tages minst tvenne mol. pyridin, uppkommer småningom en ljusgul, kristallinisk fällning. Får blandningen stå ostörd, bildas tydligt kristalliniska blad, skakas den, blifva kristallerna otydligare. Efter några dagar är lösningen färglös, åtminstone så vida pyridin fans i något öfverskott. Upphettning bör undvikas, emedan reaktionen dervid kan gå i en annan riktning än den åsyftade. Den erhållna fällningen är

¹ Lunds Univ. Årsskrift Tom. XXI.

Platosemidipyridinklorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{p.p.Cl}}$.

Analys:

1. 0,2274 gr. gaf 0,1046 gr. Pt.
2. 0,2066 gr. gaf 0,0942 gr. Pt och 0,136 gr. AgCl = 0,03364 gr. Cl.
3. 0,2839 gr. gaf 15,8 c. c. kväfgas (temp. = 17,5°, tryck = 771 m. m.) = 0,01859 gr. N.
4. 0,2288 gr. gaf 0,2368 gr. CO^2 = 0,0646 gr. C och 0,0551 gr. H^2O = 0,0061 gr. H.

Häraf i procent:

ber.:				fun.:			
				1.	2.	3.	4.
Pt	— 195 —	45.99		45.99	45.60	—	—
2N	— 28 —	6.60		—	—	6.55	—
10C	— 120 —	28.30		—	—	—	28.23
10H	— 10 —	2.36		—	—	—	2.67
2Cl	— 71 —	16.75		—	16.28	—	—
	424	100.00					

Denna klorid är nästan olöslig i vatten, något lättare löslig i alkohol; derur kristalliserande i mikroskopiska taflor, som se ut såsom rhomber. Ofta förefinnes tvillingbildning, så att tvenne rhomber synas utbildade kring samma medelpunkt och deras större diagonaler tyckas bilda räta vinklar med hvarandra. Föreningen smälter ej före sönderdelning; vid ungefär 200° börjar den att svärtas.

Vid långvarig kokning med saltsyra löses kloriden men utfaller i oförändrad form, då syran afdunstar. Salpetersyra synes ej utöfva någon inverkan; ej heller tycks föreningen sönderdelas vid lindrig uppvärmning med kalilut.

Af sulfatet får man med bromkalium en fällning af

Platosemidipyridinbromid, $\text{Pt}_{\text{Br}}^{\text{p.p.Br}}$.

Analys:

1. 0,2089 gr. gaf 0,0792 gr. Pt.
2. 0,2817 gr. gaf 0,1085 gr. Pt och 0,2049 gr. AgBr = 0,08718 gr. Br.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	38,01	37,91	38,44
2p	158	—	—	—
2Br	160	31,19	—	30,95
	513			

Bromiden är ett gult pulver, som spårvis lösas i vatten och alkohol; kristalliserar mycket otydligt — ur alkohol i mikroskopiska prismor.

Med jodkalium får man af sulfatet

Platosemidipyridinjodid, $\text{Pt}_{\text{J}}^{\text{p.p.J.}}$.

Analys:

1. 0,2204 gr. gaf 0,069 gr. Pt.
2. 0,2223 gr. gaf 0,0717 gr. Pt och 0,1724 gr. AgJ = 0,9316 gr. J.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	32,12	32,17	32,25
2p	158	—	—	—
2J	254	41,85	—	41,91
	607			

Jodiden är ett gult, i vatten, alkohol och kloroform mycket svårslösligt pulver; kristalliserar ur alkohol i ytterst fina nålar, ur kloroform i sexkantiga taflor.

Då en lösning af sulfatet jemnt fälles med barythydrat, antager lösningen ljusbrun färg och alkalisk reaktion; den innehåller förmodligen det fria *Platosemidipyridinhydratet*, som jag ej lyckats bringa till kristallisation. Genom tillsats af saltsyra regenereras kloriden; dock har så erhållen klorid befunnits något förorenad af den isomera platopyridinkloriden. I beröring med luften upptager hydratet kolsyra. Genom att i hydratets lösning inleda kolsyra har jag försökt framställa *karbonatet*. Emellertid har detta lika litet som hydratet kunnat erhållas kristalliseradt. Upphettas hydratet på vattenbad, utvecklas lukt af pyridin under bildning af mörkbruna, okristalliserbara produkter.

Behandlas ofvannämnda klorid, uppslammad i vatten, med en eqivalent mängd silfversulfat, bildas efter hand klorsilfver och *Platosemidipyri-*

dinsulfat. Underlättas omsättningen genom omskakning, är den efter ett par dagar fullständig. Upphettning är öfverflödigt och bör undvikas, emedan dervid bildas mörka färgämnen. Sulfatet är mycket lätt lösligt i vatten och har ej kunnat erhållas kristalliseradt. Efter vattnets afdunstning återstår det såsom en seg sirup. Vattenlösningen är gulaktig. I alkohol löses det mindre lätt än i vatten men kan ej heller ur detta lösningsmedel erhållas kristalliseradt.



har jag framställt genom att låta en beräknad mängd silfvernitratt inverka på i vatten uppslammad klorid under ett par dagars tid och utan uppvärmning. Lösningen antager gul färg; efter vattnets frivilliga afdunstning återstår nitrattet såsom ett hvitt pulver.

Analys:

1. 0,132 gr. gaf 0,0533 gr. Pt.
2. 0,2125 gr. gaf 22,8 c. c. qväfgas (temp. = 15,5°, tryck = 774 m. m.) = 0,02713 gr. N.

	Ber.:		Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	40,88	41,06	—
4N	56	11,74	—	12,77
10C	120	—	—	—
10H	10	—	—	—
6O	96	—	—	—
	477			

Saltet kristalliserar mycket otydligt. Med klorkalium kan ur dess lösning kloriden regenereras.

Om till en lösning af salpetersyrigt platinoxidul-kali sättes pyridin, sker ingen synbar inverkan genast, men efter ett dygn synas hvita, fjäderlika kristallgrupper afsatta. Att döma af bildningssättet och analysen torde detta salt vara



Analys:

1. 0,1394 gr. gaf 0,061 gr. Pt.

2. 0,4252 gr. gaf 45,1 c. c. qväfgas (temp. = 15°, tryck = 772 m. m.)
= 0,05363 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	43,82	43,06	—
4N	56	12,58	—	12,61
10C	120	—	—	—
10H	10	—	—	—
4O	64	—	—	—
	<u>445</u>			

Under mikroskopet visar sig saltet bestå af snedvinkliga, otydliga kristaller. Detta nitrit är i motsats till öfriga undersökta amfidsalter af samma bas olösligt i vatten. Behandlas platosemidipyridinkloriden med 2 eqv. silfvernitrit, erhålles jemte klorsilfver en i vatten olöslig produkt, som återstår då klorsilfret löses ut med ammoniak. Detta salt synes vara identiskt med ofvan beskrifna nitrit.

Oaktadt nitritet är olösligt i vatten, kan det dock ej erhållas genom sulfatets fällning med kaliumnitrit. Sättes nemligen salpetersyrligt kali till en lösning af sulfatet, uppkommer, då blandningen får stå en längre tid, småningom ett otydligt kristalliniskt pulver, under det lösningen utvecklar lukt af pyridin. Analys af detta pulver gaf:

$$\begin{aligned}\text{platinahalten} &= 46,83 \text{ } \%, \\ \text{qväfvehalten} &= 12,24 \text{ } \%.\end{aligned}$$

Med ledning af dessa resultat har emellertid ingen antaglig formel kunnat uppställas. Förmodligen är produkten en blandning af flera salter.

Platosemidipyridinsulfat ger med neutralt äfvensom med surt kromsyradt kali en brun, med rhodankalium en gulaktig fällning. Med gult blodlutsalt erhålles en hvit fällning. Oxalsyrad ammoniak, kolsyradt natron och ättiksyradt natron ge ingen fällning; behandlas sulfatet med svavelsyrligt natron, utvecklas lukt af pyridin liksom efter hvad förut är nämnt, vid behandling med salpetersyrligt kali.

B. Föreningar med radikalen Platinsemidipyridin, $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{p.p.}$.

Behandlas platosemidipyridinkloriden med klorvatten, tills blandningen efter omskakning luktar af klor, uppkommer



Analys:

1. 0,2283 gr. gaf 0,899 gr. Pt.
2. 0,2311 gr. gaf 0,0909 gr. Pt.
3. 0,1822 gr. gaf 0,0709 gr. Pt och 0,2122 gr. $\text{AgCl} = 0,05249$ gr. Cl.

Ber.:			Fun.:		
			1.	2.	3.
Pt	195	39,39	39,34	39,34	38,91
2p	158	—	—	—	—
4Cl	<u>142</u>	28,69	—	—	28,81
	495				

Så vida en tillräcklig mängd klorvatten användes, sker kloreringen fort och fullständigt utan uppvärmning. Denna klorid är ett ljusbrunt pulver, som vid förvaring i luften snart blekes på för ljuset tillgängliga ställen, dock, såsom det vill synas, utan ändring i den kemiska sammansättningen. Olöslig i vatten och mycket svårlöslig i alkohol; derur kristalliserande i fina korn af obestämbare form.

Genom platosemidipyridinkloridens behandling med bromvatten, så länge brom upptages, får man



Analys:

1. 0,2391 gr. gaf 0,0798 gr. Pt.
2. 0,1698 gr. gaf 0,0566 gr. Pt.
3. 0,5053 gr. gaf 20 c. c. kvävgas (temp. = 11°, tryck = 757 m. m.) = 0,02462 gr. N.

		Ber.:	Fun.:		
			1.	2.	3.
Pt	195	33,39	33,37	33,33	—
2N	28	4,79	—	—	4,87
10C	120	—	—	—	—
10H	10	—	—	—	—
2Cl	71	—	—	—	—
2Br	160	—	—	—	—
		584			

Flera försök att i denna förening bestämma haloiderna hafva gjorts både genom smältning med kolsyradt natron-kali och enligt CLAESSONS metod för haloidbestämning¹, men alla hafva misslyckats. Alltid har den erhållna blandningen af klor- och bromsilfver befunnits för liten. Emellertid lemna ju platinabestämningarna och qväfveanalysen intet tvifvel om kroppens sammansättning. Den är ett orangefärgadt pulver, som är olösligt i vatten och nära olösligt i alkohol; derur kristalliserande i mikroskopiska prismor.

Platosemidipyridinbromiden upptager lätt brom, tills man får



Analys:

0,1884 gr. gaf 0,0548 gr. Pt och 0,2130 gr. AgBr = 0,09063 gr. Br.

		Ber.:	Fun.:
Pt	195	28,97	29,09
2p	158	—	—
4Br	320	47,54	48,11
		673	

Denna bromid är ett orangefärgadt pulver af alldeles samma utseende som bromkloriden. Ytterst svårlöslig både i vatten och alkohol.

Jodjodiden af denna radikal har jag försökt framställa genom att behandla platosemidipyridinjodiden, uppslammad i alkohol, med en alkoholisk jodlösning. Joden upptages mycket lätt, och den gula jodiden blir ögonblickligen svart. Sålunda erhållet svart pulver visade sig emellertid

¹ Lunds Univ. Årsskrift Tom. XXI.

innehålla allt för mycket jod för att kunna motsvara formeln $J^2Pt_J^{p.p.J}$.

För att aflägsna öfverskottet af jod behandlades pulvret ett par gånger med alkohol. Efter hvarje sådan behandling hade jodhalten aftagit men allt för obetydligt för att jag på denna väg skulle kunna lyckas. En utspädd lösning af svafvelsyrligt natron borttog deremot allt för mycket jod. Troligt torde därför vara, att detta svarta pulver ej har någon konstant sammansättning utan kan innehålla jod i växlande mängder.

C. Föreningar med radikalen Platopyridin, $Pt_p^{p.Cl}$.

En del af föreningarna med denna bas, särskildt haloidsalterna kunna bekvämt erhållas af motsvarande dipyridinförening medelst upphettning på vattenbad. De öfriga kunna framställas af kloriden med silfversalter eller ock af sulfatet genom dubbelt utbyte. Upphettas sålunda platodipyridinkloriden till 100° afger den 2 mol. pyridin, och produkten blir ett gult pulver,

Platopyridinklorid, $Pt_p^{p.Cl}$.

Analys:

1. 0,2024 gr. gaf 0,0929 gr. Pt.
2. 0,2083 gr. gaf 0,0956 gr. Pt. och 0,1403 gr. AgCl = 0,03471 gr. Cl.
3. 0,6976 gr. gaf 37,7 c. c. qväfgas (temp. = 13° , tryck = 758 m. m) = 0,04736 gr. N.
4. 0,36 gr. gaf 0,377 gr. CO^2 = 0,1028 gr. C. och 0,087 gr. H^2O = 0,0097 gr. H.

Ber.:			Fun.:			
			1.	2.	3.	4.
Pt	195	45,99	45,90	45,89	—	—
2N	28	6,60	—	—	6,79	—
10C	120	28,30	—	—	—	28,56
10H	10	2,36	—	—	—	2,69
2Cl	71	16,75	—	16,66	—	—
	424	100,00				

Denna kropp liknar till utseendet den isomera platosemidipyridinkloriden och är liksom denna hardt nära olöslig i vatten. Emellertid synes den i alkohol lösas något lättare än den isomera och kristalliserar derur i nålar eller snedt afskurna prismor. Stundom har jag under mikroskopet kunnat bland dessa nålformiga kristaller upptäcka sådana, som i hög grad liknat den isomera kloridens kristaller. Följaktligen kan jag ej påstå, att jag erhållit denna klorid fullt ren.

Såsom förut är nämnt (sid. 1), erhöll Anderson genom att koka pyridinplatina-salmiak med ett öfverskott af pyridin, afdunsta lösningen och behandla med vatten ett kristalliniskt pulver, som han benämnde platosopyridinklorid. Hans analys gaf i procent:

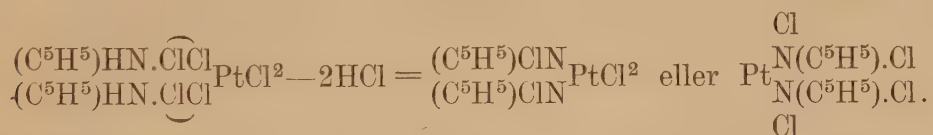
$$\text{Pt} = 45,83.$$

$$\text{C} = 28,31.$$

$$\text{H} = 2,48.$$

$$\text{Cl} = 16,69.$$

Hans klorid var obetydligt lös i vatten, något löttlösligare i kokande alkohol och afsatte sig derur såsom små, nålformiga kristaller. Följaktligen var den identisk med nyss beskrifna klorid, som jag på annan väg erhållit. Blomstrand har för Andersons klorid på grund af reaktionsförloppet föreslagit formeln $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}^5\text{H}^5).\text{Cl} \\ \text{N}(\text{C}^5\text{H}^5).\text{Cl} \end{smallmatrix}$ (se sid. 2). I första hand bildas nemligen „platinopyridinklorid“ enligt formeln



Härur afskiljer pyridin ytterligare 2Cl, och man har $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}^5\text{H}^5).\text{Cl} \\ \text{N}(\text{C}^5\text{H}^5).\text{Cl} \end{smallmatrix}$. Då nu den af mig framställda kloriden befunnits identisk med denna kropp, kunde man deri se ett bevis för riktigheten af den formel jag begagnat.

Af sulfatet får man med bromkalium en ljusgul fällning af



Samma kropp erhålles, då platodipyridinbromiden upphettas på vattenbad.

Analys:

1. 0,1879 gr. gaf 0,0706 gr. Pt och 0,1349 gr. AgBr = 0,0574 gr. Br.

2. 0,1551 gr. af platodipyridinbromiden erhållet salt gaf 0,0594 gr. Pt och 0,1154 gr. AgBr = 0,04872 gr. Br.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	38,01	37,57	38,30
2p	158	—	—	—
2Br	160	31,19	30,55	31,41
	513			

Denna förening är spårvis löslig i vatten och alkohol. Då detta är fallet äfven med den isomera bromiden, har jag ej kunnat påvisa någon bestämd yttre olikhet mellan dem; emellertid är denna bromid något ljusare till färgen än den isomera platosemidipyridinbromiden. Att båda föreningarna hafva olika kemisk bygnad, bevisas af deras förhållande till brom: den sist nämnda upptager lätt brom till bildning af platinicum-salt; hos platopyridinbromiden synes deremot platinans atomvärde omöjligen kunna stegras genom addition af haloiden.

Platopyridinjodid, $\text{Pt}_{\text{p.J}}^{\text{p.J}}$ har jag framställt af sulfatet genom fällning med jodkalium. Den är ett ljusgult pulver — ljusare än den isomera jodiden. Ur kloroform kristalliserar den i mikroskopiska prismor.

0,2327 gr. gaf 0,0756 gr. Pt = 32,49 %. Formeln fordrar en platinahalt af 32,12 %.

Fluoriden har jag försökt framställa genom att till sulfatet sätta fluorkalium. Härvid erhöles ingen fällning. Lösningen afdunstade till torrhet och behandlades med absolut alkohol. Den så erhållna lösningen afsatte emellertid inga kristaller. Efter alkoholens afdunstning återstod en seg massa, som löstes i vatten men ej heller derur kunde erhållas såsom kristaller.

Då platopyridinsulfat jemnt fälles med barythydrat, erhålles en lösning, som efter koncentrering afsätter vackra, nålformiga kristaller af



Vid 75° afger hydratet 8 H²O; den öfriga delen af kristallvattnet kan ej aflägsnas, utan att lukt af pyridin samtidigt utvecklas. En sådan sönderdelning inträder vid 100°. Qualitativ analys har gifvit vid handen, att föreningen hvarken innehåller klor eller svafvel.

Analys af mellan papper torkadt salt:

0,6859 gr. förlorade vid 75° 0,1758 gr. = 25,63 %.

Enligt formeln är SH²O = 25,40 %.

Analys af vid 75° torkadt salt, Pt ^{$\frac{P.OH}{P.OH}$} + 2H²O:

1. 0,1236 gr. gaf 0,0568 gr. Pt.

2. 0,1297 gr. gaf 0,0598 gr. Pt.

3. 0,2547 gr. gaf 0,0949 gr. Pt.

4. 0,5142 gr. gaf 29,6 c. c. qväfgas (temp. = 15,5°, tryck = 772 m. m.) = 0,03504 gr. N.

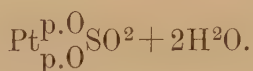
5. 0,2812 gr. gaf 0,2958 gr. CO² = 0,0807 gr. C och 0,0984 gr. H²O = 0,01093 gr. H.

Ber.:			Fun.:					
			1.	2.	3.	4.	5.	med.
Pt	195	46,10	45,96	46,11	46,01	—	—	46,03
N	28	6,62	—	—	—	6,81	—	6,81
10C	120	28,37	—	—	—	—	28,70	28,70
16H	16	3,78	—	—	—	—	3,89	3,89
40	64	15,13	—	—	—	—	—	14,57
	423	100,00						100,00

Om denna kropp på grund af framställningssättet och analysen måste anses såsom platopyridinens hydrat, äro dock dess basiska egenskaper mycket svaga. Så har vattenlösningen neutral reaktion, och de försök jag gjort att deraf framställa karbonatet hafva misslyckats. Kolsyran upptages ej; vid lösningens afdunstning afsätta sig samma nålformiga kristaller som före inledningen af kolsyra. Analys af den så erhållna produkten gaf ock samma resultat som förut. Med svafvelsyra får man ett salt, som enligt verkställd analys synes innehålla 2 at. platina på 1 at. svafvel och således måste vara ett basiskt sulfat. Äfven denna omständighet tyder på en svag bas. Saltsyra ger i hydratets lösning genast fällning af platopyridinklorid.

Upphettas platopyridinkloriden, uppslammad i vatten, med en equivalent mängd silfversulfat på vattenbad 6 à 7 timmar, bildas klor-silfver och

Platopyridinsulfat, som går i lösningen. Emedan omsättningen sällan är fullständig, afsätter sig emellertid ur lösningen jemte denna förening en rätt betydlig mängd silfversulfat. Detta kan aflägsnas genom jemn utfällning med saltsyra. Ur lösningen erhållas sedan nålformiga kristaller af sammansättningen



Analys:

1. 0,2860 gr. gaf 0,1149 gr. Pt.
2. 0,2151 gr. gaf 0,0858 gr. Pt och 0,1005 gr. $\text{BaSO}^4 = 0,0138$ gr. S.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	40,21	40,18	39,89
2p	158	—	—	—
S	32	6,60	—	6,41
6O	96	—	—	—
4H	4	—	—	—
	485			

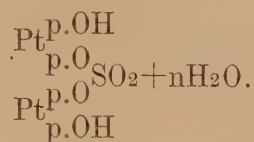
Krystallvattnet kan ej utdrifvas, utan att sulfatet svärtas; enligt kvalitativ analys innehåller föreningen icke klor.

Utom genom sin krystallisationsförmåga skiljer sig detta sulfat från det isomera genom den svårighet, hvarmed det erhålles af kloriden. Då platosemidipyridinsulfatet kan erhållas af motsvarande klorid genom att skaka den i vatten med silfversulfat vid vanlig temperatur, tyckes platopyridinsulfatet omöjligen kunna erhållas på detta sätt; härför erfordras upphettning, och äfven då sker utbytet ofullständigt.

Då man försätter den fria platopyridinbasen med svafvelsyra, erhåller man ett mycket lösligt, otydligt krystalliserande salt, som icke är identiskt med ofvan beskrifna sulfat. Tvenne analyser på salt från olika beredningar gåfvo följande resultat i procent:

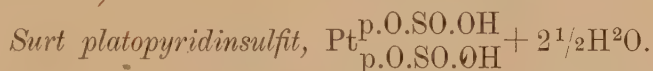
	1.	2.
Pt	38,92	38,45
S	3,30	3,01

Troligen är saltet därför sammansatt enligt formeln:



Med salpetersyra ger saltet vid uppvärmning fällning af platopyridin-nitratet; med saltsyra liksom vid kokning med klorvatten erhåller man kloriden.

På sätt, som längre fram skall angifvas, har jag erhållit ett dubbelsalt af platodipyridinsulfit och platopyridinsulfit. Detta salt sönderdelas af utspädda syror utan uppvärmning på det sätt, att den tillsatta syran ingår förening med platodipyridinradikalen, och en fällning uppstår, som utgöres af



Analys:

1. 0,1611 genom fällning med saltsyra erhållet och mellan papper torkadt salt gaf 0,0559 gr. Pt.

2. 0,3694 gr. med svafvelsyra erhållet salt gaf 0,1281 gr. Pt.

3. 0,2474 gr. gaf 0,0861 gr. Pt och 0,2021 gr. $\text{BaSO}_4 = 0,02775$ gr. S.

4. 0,2568 gr. gaf 12,4 c. c. qväfgas (temp. = 20° , tryck = 771 m. m.) = 0,01444 gr. N.

Ber.:			Fun.:			
			1.	2.	3.	4.
Pt	195	34,82	34,70	34,70	34,80	—
2N	28	5,00	—	—	—	5,62
10C	120	—	—	—	—	—
17H	17	—	—	—	—	—
2S	64	11,43	—	—	11,22	—
$\text{S}^{\frac{1}{2}}\text{O}$	136	—	—	—	—	—
560						

Försöker man att genom upphettning utdrifva kristallvattnet, bortgår äfven en del af svafvelsyrligheten. Så gaf en portion salt, som upphettats till 100° , men ej kunnat bringas till konstant vikt blott 7,66 % svafvel. Möjligen kan man på denna väg aflägsna hälften af syran och

sålunda erhålla neutralt sulfit. Häröfver har jag emellertid ej hunnit göra några undersökningar. Förevarande sura sulfit är svårlösligt i vatten och kristalliserar derur i långa nålar. Vid kokning med syror utvecklar det lukt af svafvelsyrlighet; med saltsyra får man platopyridinklorid. Reaktionen är svagt sur; med kopparoxidhydrat ger sulfitet ett mycket svår-lösligt dubbelsalt.



har jag framställt dels af kloriden genom kokning med silfverniträt dels af nyss omtalade basiska sulfat genom upphettning med salpetersyra. På förra sättet erhålles saltet i lösning, men då det en gång afsatt sig, synes det vara nära nog olösligt i vatten. På senare sättet erhålles det såsom fällning.

Analys:

1. 0,2401 gr. gaf 0,0978 gr. Pt.
2. 0,1805 gr. gaf 0,0739 gr. Pt.
3. 0,3985 gr. gaf 39,1 c. c. qväfgas (temp. = 14°, tryck = 772 m. m.) = 0,04672 gr. N.
4. 0,1824 gr. gaf 17,4 c. c. qväfgas (temp. = 7°, tryck = 769,5 m. m.) = 0,0216 gr. N.

Ber.:

Fun.:

			1.	2.	3.	4.
Pt	195	40,88	40,73	40,94	—	—
4N	56	11,74	—	—	11,72	11,85
10C	120	—	—	—	—	—
10H	10	—	—	—	—	—
6O	96	—	—	—	—	—
	<u>477</u>					

Detta salt liknar det isomera nitratet i så måtto, att det kristalliserar mycket otydligt. Emellertid synes platosemidipyridinnitratet vara löttlösligare i vatten än sist beskrifna förening; och då ur hvarderas lösning genom tillsats af klorkalium erhållits den motsvarande kloriden, måste de anses såsom skilda.

Behandlas platodipyridinkloriden i värme med kaliumnitrit, utvecklas lukt af pyridin, och ett kristallinisk pulver faller ut, hvilket på grund af bildningssättet torde vara



Då likväl denna kropp lika litet som det förut beskrifna platosemidipyridinnitritet är löslig i vatten, har någon olikhet mellan dem ej kunnat påvisas.

Analys:

1. 0,145 gr. gaf 0,0633 gr. Pt.

2. 0,261 gr. gaf 27,4 c. c. qväfgas (temp. = 13°, tryck = 772 m. m.) = 0,03279 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	43,82	43,66	—
4N	56	12,58	—	12,56
10C	120	—	—	—
10H	10	—	—	—
4O	64	—	—	—
	445			



kan erhållas genom att till sulfatets lösning sätta rhodankalium, då den småningom afsätter sig såsom fina nålar. Förut är nämnt, att platosemidipyridinsulfat med rhodankalium ger en ljusröd fällning. Denna består af mikroskopiska, afrundade kristaller. Genom kokning med pyridin kan fällningen bringas i lösning; då denna får frivilligt afdunsta, erhålles dock icke något platodipyridinsalt utan nålformiga, i vatten svårlösliga kristaller af platopyridinrhodanid.

Analys:

1. 0,199 gr. gaf 0,0827 gr. Pt.

2. 0,2342 gr. gaf 0,2232 gr. BaSO⁴ = 0,03065 gr. S.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	41,58	41,56	—
4N	56	—	—	—
2S	64	13,65	—	13,09
12C	144	—	—	—
10H	10	—	—	—
	469			

D. Radikalen Platindipyridin, $\text{Pt}^{\text{IV}}_{\text{p}}\text{p}$.

Såsom förut är nämnt, kan man lätt af platosemidipyridinens haloidsalter afräknadt jodiden erhålla motsvarande platinsemidipyridinföreningar genom direkt addition af klor eller brom. De försök, jag gjort att på samma sätt framställa platinföreningar af platopyridin, hafva alla misslyckats. Sålunda har jag försökt att af platopyridinkloriden med klor framställa kloroplatinkloriden. Den gula platokloriden antog tegelröd färg under upptagande af klor, men klorhalten befans vara allt för låg. Efter förnyad behandling var klorhalten i det närmaste oförändrad. Ej bättre aflopp ett försök att med brom erhålla bromokloriden, och det fastän försöket gjordes både med och utan uppvärmning och med stort öfverskott af brom. Saltbildaren upptogs väl men ej i tillräcklig mängd. Emellertid har jag på annan väg erhållit en förening, som torde vara ett salt af platinpyridinradikalen. Då nemligen kloriden eller sulfatet af platodipyridin i värme behandlas med klorvatten, afskiljes småningom ett svafvelgult pulver, som att döma af bildningssättet troligen är



Analys:

1. 0,1973 gr. gaf 0,0776 gr. Pt.
2. 0,2075 gr. gaf 0,0817 gr. Pt.
3. 0,2721 gr. gaf 13,5 c. c. kväfgas (temp. = 12,5°, tryck 764 m. m.) = 0,01608 gr. N.

Ber.:			Fun.:		
			1.	2.	3.
Pt	195	39,39	39,33	39,37	—
2N	28	5,66	—	—	5,91
10C	120	—	—	—	—
10H	10	—	—	—	—
4Cl	142	—	—	—	—
	495				

Denna klorid är alldeles olöslig i vatten och alkohol; liknar således i detta fall den isomera kloriden. Den enda skillnad jag kunnat finna mellan de båda föreningarna är deras färg: den sist beskrifna är nemligen svafvelgul, den andra mera brun.

Efter all sannolikhet är detta salt identiskt med Andersons „platino-pyridinklorid“. Denna var nemligen svafvelgul, och analysen gaf följande resultat i procent:

	Fun.:	Ber.:
Pt	39,60	39,39
C	24,30	24,24
H	2,14	2,02
Cl	28,56	28,69

Blomstrand har med ledning af reaktionsförloppet för „platinokloriden“ antagit formeln $\text{Pt}^{\text{p.Cl}}_{\text{p.Cl}} \text{Cl}$ (se sid 15).

Riktigheten af denna formel bekräftas deraf, att Anderson genom borttagande af klor erhöll föreningen $\text{Pt}^{\text{p.Cl}}_{\text{p.Cl}}$.

Härmed har jag fört till slut redogörelsen för de salter jag framställt med de tvenne slagen af isomera radikaler: platosemidipyridin och platin-semidipyridin å den ena sidan samt platopyridin och platinpyridin å den andra. Det torde därför ej vara ur vägen att till slut påpeka de viktigaste olikheterna mellan föreningarna af ena och andra slaget. Hvad

först haloidsalterna beträffar, är skilnaden mellan dem mindre påtaglig, då alla äro mycket svårlösliga. I ögonen fallande är dock platoföreningarnas olika förhållande till saltbildare: då platosemidipyridinens haloidsalter vid behandling med klor eller brom lätt öfverföras till platinicumföreningar, tillåta platopyridinsalterna icke på detta sätt en sådan förändring. Amfidsalterna äro med afräkning af nitraten och nitriten lättlösliga i vatten. Af platosemidipyridinen äro hydratet, sulfatet och karbonatet okristalliserbara. Platopyridinens hydrat och sulfat kristallisera båda — det förra synnerligen väl; karbonatet har ej kunnat erhållas af hydratet, en omständighet, som visar, att de basiska egenskaperna hos detta hydrat äro svagare än hos det isomera.

De framställda föreningarna af nyss nämnda fyra radikalerne äro:

A. Af platosemidipyridin.

Klorid, $\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{p.p.Cl}}$.

Bromid, $\text{Pt}_{\text{Br}}^{\text{p.p.Br}}$.

Jodid, $\text{Pt}_{\text{J}}^{\text{p.p.J}}$.

Hydrat.

Sulfat.

Karbonat.

Nitrat, $\text{Pt}_{\text{O.NO}^2}^{\text{p.p.O.NO}^2}$.

Nitrit, $\text{Pt}_{\text{O.NO}}^{\text{p.p.O.NO}}$.

C. Af platopyridin.

Klorid, $\text{Pt}_{\text{p.Cl}}^{\text{p.Cl}}$.

Bromid, $\text{Pt}_{\text{p.Br}}^{\text{p.Br}}$.

Jodid, $\text{Pt}_{\text{p.J}}^{\text{p.J}}$.

Hydrat, $\text{Pt}_{\text{p.OH}}^{\text{p.OH}} + 10\text{H}^2\text{O}$.

Sulfat, $\text{Pt}_{\text{p.O}}^{\text{p.O}}\text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Basiskt sulfat, $\text{Pt}_{\text{p.O.OH}}^{\text{p.O.OH}}\text{SO}^2 + n\text{H}^2\text{O}$.

Nitrat, $\text{Pt}_{\text{p.O.NO}^2}^{\text{p.O.NO}^2}$.

Nitrit, $\text{Pt}_{\text{p.O.NO}}^{\text{p.O.NO}}$.

Rhodanid, $\text{Pt}_{\text{p.S.CN}}^{\text{p.S.CN}}$.

*B. Af platinsemidipyridin.*Kloroklorid, $\text{Cl}^2\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{p.p.Cl}}$.Bromoklorid, $\text{Br}^2\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{p.p.Cl}}$.Bromobromid, $\text{Br}^2\text{Pt}_{\text{Br}}^{\text{p.p.Br}}$.*D. Af platinpyridin.*Kloroklorid, $\text{Cl}^2\text{Pt}_{\text{p.Cl}}^{\text{p.Cl}}$.*E. Föreningar med radikalen Platodipyridin, $\text{Pt}_{\text{p.p}}^{\text{p.p}}$.*

Samtliga salter af denna radikal kunna erhållas af motsvarande semidipyridinföreningar genom att behandla dem, uppslammade eller lösta i vatten, med pyridin. Ett öfverskott af pyridin inverkar ej menligt, emedan platinan tycks sakna förmågan att upptaga mera än 4 mol. pyridin. I de fall då denna med svårighet upptages, kan man således för starkare inverkan använda ett öfverskott. För erhållande af dipyridinföreningar af olösliga semidipyridinsalter är dess utom kokning nödvändig, hvarvid uppåtvänt kylrör bör användas för att undvika förlust af pyridin. Af platodipyridinsalterna äro åtminstone alla hittills undersökta lösliga i vatten. Följaktligen kan man sluta operationen; då hela saltmängden gått i lösning. Afser man deremot att af en löslig platosemidipyridinförening framställa dipyridinsalt, är upphettning öfverflödig, åtminstone i de fall jag undersökt. Pyridin tillsättes sålunda försigtigt, tills lösningen efter omskakning luktar af pyridin, hvarpå produkten lemnas att kristallisera. Naturligtvis kunna en del dipyridinsalter äfven erhållas af kloriden med silfversalt.

Kokas alltså platosemidipyridinklorid med pyridin, erhålles en gul lösning, som vid frivillig afdunstning afsätter utmärkt vackra kristaller af



Vid upphettning till 100° bildas platopyridinklorid, under det kristallvattnet och 2 mol. pyridin gå bort. Det samma inträffar delvis, om saltets lösning uppvärmes äfvensom vid den frivilliga afdunstningen.

Analys:

1. 0,2217 gr. mellan papper torkadt salt gaf 0,0687 gr. Pt.
2. 0,2353 gr. gaf 0,0721 gr. Pt och 0,1115 gr. AgCl = 0,02759 gr. Cl.
3. 0,3781 gr. förlorade vid 100° 0,1248 gr.
4. 0,3466 gr. gaf 25,6 c. c. qväfgas (temp. = 10°, tryck = 755 m. m.) = 0,03037 gr. N.

Ber.:			Fun.:			
			1.	2.	3.	4.
Pt	195	30,66	30,99	30,64	—	—
4N	56	8,81	—	—	—	8,76
20C	240	—	—	—	—	—
26H	26	—	—	—	—	—
2Cl	71	11,17	—	11,72	—	—
3O	48	—	—	—	—	—
	636		—	—	33,01	—
2p + 3H ² O		33,33				

Uti kloridens lösning fälles ej platinan af vätesvafva — ej ens vid upphettning. Uppvärmes kloriden med utspädd svafvelsyra, ersättes klore af svafvelsyran under bildning af surt sulfat; salpetersyra undantränger klore men så, att den fortfarande kvarstår i molekulen och en platinicumförening uppkommer, hvarom mera längre fram. Klor upptages direkt. I saltets vattenlösning fälles saltbildaren fullständigt af silfverniträt.

Saltet kristalliserar i monoklina systemet.

$$\beta = 61^{\circ}29',5,$$

$$a : b : c = 0,989 : 1 : ?$$

De enda ytor, som anträffats, äro grundprismat och basiska planet. Prismornas längd kan variera betydligt; oftast äro de dock korta, så att de vid första påseendet likna rhomboedrar. Någon gång äro de tafelformiga efter ytan 110. Genomgångar otydliga.

Vinkelmätningar:

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 81^{\circ}58'$$

$$110 : 001 = 111^{\circ}07'$$

Behandlas detta salt med kaliumplatinaklorur, uppstår genast fällning af



Analys:

0,1941 gr. gaf 0,0893 gr. Pt och 0,1331 gr. AgCl = 0,03293 gr. Cl.

		Ber.:	Fun.:
2Pt	390	45,99	46,01
4p	316	—	—
4Cl	142	16,75	16,96

Detta dubbelsalt är ett ljusrödt pulver, som är något lösligt i vatten och derur kristalliserar i nålar. Olösligt i alkohol. Äro 2 mol. pyridin löst bundna i den enkla kloriden, så är detta ingalunda fallet i dubbelsaltet. Detta kan nemligen upphettas ända till 135° utan att förlora i vikt. Af saltets formel synes, att det är isomert med platosemidipyridin- och platopyridinkloriden. Från båda skiljer det sig genom sin ljusröda färg och sin olöslighet i alkohol. Äfven den omständigheten, att saltet genast fälls vid tillsats af platinaklorur till platodipyridinkloriden, synes tala för, att det är dubbelsalt och ej identiskt med någon af nyssnämnda klorider. Vore nemligen detta fallet, skulle helt visst erfordras någon tid för pyridinmolekulernas omlagring. Ty då fri pyridin får inverka på platinaklorur, sker deras förening rätt långsamt; ännu mera bör detta blifva fallet, om platinaklorid skall bringas i förening med pyridin, som redan förut är bunden, vore det än rätt löst.

Blandas platodipyridinklorid med en lösning af natriumplatinaklorid, uppkommer en ljusbrun fällning af



Analys:

1. 0,1499 gr. gaf 0,0635 gr. Pt.

2. 0,1894 gr. gaf 0,0804 gr. Pt och 0,1733 gr. AgCl = 0,04287 gr. Cl.

		Ber.:	Fun.:	
			1.	2.
2Pt	390	42,44	42,30	42,45
4p	316	—	—	—
6Cl	213	23,18	—	22,65

Denna kropp är så godt som olöslig i vatten och tål liksom platinitet upphettning öfver 100°. Behandlas den med klorvatten, upptages lätt klor under bildning af platindipyridinkloroplatinat, hvarom mera längre fram.

Då man blandar equivalenta lösningar af platodipyridinklorid och zinkklorid, erhållas efter afdunstning vackra kristaller af



Analys:

1. 0,2423 gr. gaf 0,0651 gr. Pt.
2. 0,2032 gr. gaf 0,0214 gr. ZnO = 0,0172 gr. Zn och 0,1625 gr. AgCl = 0,0402 gr. Cl.

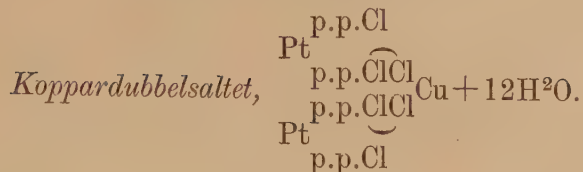
Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	27,16	26,87	—
4p	316	—	—	—
4Cl	142	19,78	—	19,78
Zn	65	9,05	—	8,46
	718			

Saltet är temligen svårlösligt i vatten; om man därför vid dess framställning begagnar koncentrerade lösningar, erhålles det såsom en hvit fällning.

På samma sätt ger platodipyridinkloridens koncentrerade lösning med kadmiumklorid en hvit, kristallinisk fällning, som löses i vatten och derur afsätter sig såsom perlemorglänsande blad af



0,2115 gr. sådant salt gaf 0,0537 gr. Pt motsvarande 25,39 %.
Formeln fordrar en platinahalt af 25,49 %.



Blandas en lösning af platodipyridinkloriden med kopparklorid, erhåller man efter någon tid stora, tafvelformiga kristaller af detta dubbelsalt, som, såsom formeln utvisar, har en från de nyss omtalade afvikande sammansättning. I detta salt har jag försökt att bestämma platina och koppar genom dekomposition med soda och salpeter. Den dervid erhållna blandningen af platina och koppar eller kopparoxid digererades med salpetersyra för aflägsnande af kopparn. Emellertid kunde jag på detta sätt ej få hela kopparmängden i lösning. Platinan och kopparn synas hafva bildat en legering, som ej medgaf kopparns fullständiga utlösning. Bqvämast verkställes analysen genom att först i saltets lösning inleda vätesvafva, som fäller endast kopparsulfid, afdunsta filtratet och glödga återstoden, som är platina.

Analys:

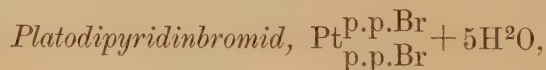
1. 0,3636 gr. gaf 0,0182 gr. $\text{Cu}^2\text{S} = 0,0145$ gr. Cu och 0,0939 gr. Pt.
2. 0,4344 gr. gaf genom fällning med natron 0,0226 gr. $\text{CuO} = 0,01802$ gr. Cu och 0,2411 gr. $\text{AgCl} = 0,05965$ gr. Cl.
3. 0,2382 gr. gaf vid direkt fällning i saltets vattenlösning 0,1316 gr. $\text{AgCl} = 0,03256$ gr. Cl.
4. 0,2532 gr. gaf vid dekomposition med soda 0,1395 gr. $\text{AgCl} = 0,03451$ gr. Cl.
5. 0,2885 gr. gaf 18,2 c. c. qväfgas (temp. = 11° , tryck = 743 m. m.) = 0,02115 gr. N.
6. 0,3204 gr. gaf 0,1258 gr. $\text{H}^2\text{O} = 0,014$ gr. H och 0,3767 gr. $\text{CO}^2 = 0,1027$ gr. C.

Ber.:			Fun.:						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	med.
2Pt	390	25,76	25,83	—	—	—	—	—	25,83
8N	112	7,40	—	—	—	—	7,33	—	7,33
40C	480	31,70	—	—	—	—	—	32,08	32,08
64H	64	4,23	—	—	—	—	—	4,34	4,34
6Cl	213	14,07	—	13,73	13,67	13,63	—	—	13,68
Cu	63	4,16	3,99	4,15	—	—	—	—	4,07
12O	192	12,68	—	—	—	—	—	—	12,69
1514 100,00									
									100,00

Kristallvattnet kan ej utdrifvas, utan att saltet samtidigt förlorar pyridin. Vattenlösningen är svagt grönfärgad, men kristallerna äro gula; vid upphettning förvandlas denna färg först till grön, och sedan till brun. Oafsedt den för ett kopparsalt ovanliga färgen, är saltet utmärkt genom sin kristallisationsförmåga. Det afsätter sig i stora taflor, tillhörande kvadratiske systemet. De enda ytor, som anträffats, äro grundprismat och basiska planet. Genomgångarne äro parallela med dessa ytor. Dubbelbrytningen är negativ.

Med qvicksilfverklorid ger platopyridinkloriden en hvit fällning, som dock ej blifvit närmre undersökt. Nickelklorur, koboltklorur och jernklorid synes ej kunna bilda några dubbelsalter med kloriden; lika litet har jag lyckats erhålla någon förening af kloriden med saltsyra.

Då man kokar platosemidipyridinbromid med pyridin, upptages denna blott med svårighet, och man lyckas sällan få allt i lösning. Filtreras lösningen från oförändrad bromid och lemnas att frivilligt afdunsta, utkristalliserar



Analys:

1. 0,2294 gr. förlorade vid 100° 0,0743 gr. och gaf 0,0594 gr. Pt samt 0,1145 gr. AgBr = 0,04872 gr. Br.

2. 0,2515 gr. gaf 15,9, c. c. qväfgas (temp. = 9,5°, tryck = 751 m. m.) = 0,01884 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	25,63	25,90	—
4N	56	7,36	—	7,89
20C	240	—	—	—
30H	30	—	—	—
2Br	160	21,02	21,24	—
5O	80	—	—	—
	<u>761</u>			
2p+5H ² O		32,59	32,39	—

Vid upphettning till 100° förlorar bromiden således sitt kristallvatten och 2 mol. pyridin. Samma förändring inträder, då dess lösning kokas äfvensom delvis vid den frivilliga afdunstningen. Saltet är mycket lösligt i vatten och vittrar hastigt i luften. Dess geometriska undersökning har därför varit underkastad stora vanskligheter.

Bromiden kristalliserar liksom kloriden i monosymmetriska systemet. $\beta = 77^{\circ}24,5'$. $a : b : c = 0,8632 : 1 : 0,6601$. Förhållande äro grundprismat, basplanet och klinodiagonala planparet; oftast finnes dessutom hemipyramiden $\bar{1}11$ och $\bar{1}\bar{1}1$. Stundom äro kristallerna tafvelformiga genom stark utveckling af basiska planet. Genomgångar ytterst otydliga.

Vinkelmätningar:

	Fun.:	Ber.:
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 80^{\circ}13' ^{* 1}$		
$001 : \bar{1}11 = 49^{\circ}48' ^{*}$		
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}0 = 49^{\circ}48' ^{*}$		
$\bar{1}\bar{1}0 : 001 = 80^{\circ}24,5'$		$80^{\circ}24'$
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 59^{\circ}58'$		$59^{\circ}52'$

Platosemidipyridinjodiden upptager med svårighet pyridin vid kokning. Detta beror väl delvis derpå, att platodipyridinjodiden i jämförelse med öfriga haloidsalter af samma bas är svårlöslig i vatten. Filtresas sålunda lösningen varm från oförändrad jodid, afsätta sig redan vid afsvälning små kristaller af

¹ De med stjärna utmärkta vinklarne hafva begagnats vid beräkningarna.

Platodipyridinjodid, $\text{Pt}_{\text{p.p.J}}^{\text{p.p.J}}$.

Analys:

0,2042 gr. gaf 0,0526 gr. Pt och 0,1241 gr. jodsilfver = 0,067 gr. J.

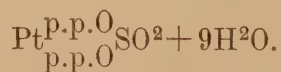
		Ber.:	Fun.:
Pt	195	25,49	25,76
4p	316	—	—
2J	254	33,20	32,81

Äfven här afskiljes samtidigt ett pulver af motsvarande platopyridinförening. Jodiden öfverföres fullständigt till sådant salt vid upphettning till 100°. De kristaller jag erhållit hafva varit allt för små för att kunna medgifva några vinkelmätningar.

Fälles det neutrala eller sura sulfatet jemnt med barythydrat, erhålles en lösning af

Platodipyridinhydrat. Hydratet har starkt alkalisk reaktion och upptager med begärlighet kolsyra ur luften. Vid afdunstning i det fria kan det därför ej erhållas fritt från karbonat. Ett försök att genom afdunstning under exsiccator erhålla kristaller kröntes ej med framgång. Hydratet qvarstod efter vattnets afdunstning såsom en hvit, något seg massa. Då lösningen upphettas på vattenbad, bortgår pyridin dock utan att någon bestämd produkt bildas.

Platodipyridinsulfat har jag framställt dels genom kloridens behandling med silfversulfat dels af platosemidipyridinsulfatet med pyridin på förut (sid. 25) angifvet sätt. I båda fallen erhållas vackra kristaller af sammansättningen



Saltet vittrar lätt i luften och afger fullständigt sitt kristallvatten vid 100° utan att förlora pyridin. Man kan således utan risk att föreningen förstöres afdunsta dess lösning på vattenbad.

Analys:

0,2442 gr. förlorade vid 100° 0,0515 gr., gaf 0,0613 gr. Pt och 0,073 gr. BaSO^4 = 0,01022 gr. S.

		Ber.:	Fun.:
Pt	195	25,36	25,10
4p	316	—	—
S	32	4,16	4,19
4O	64	—	—
9H ² O	162	21,07	21,09
	<u>769</u>		

Sulfatet kristalliserar i kvadratiske systemet. Endast grundprismat och basiska planparet hafva anträffats, det senare med stark glans. Kristallerna hafva alltid ett tafvelformigt utseende genom basplanets starka utbildning. Dubbelbrytningen är negativ.

Sättes svafvelsyra till en lösning af sulfatet, erhållas vid afdunstning prismatiska kristaller. Samma produkt bildas under frigöring af klorväte, då svafvelsyra uppvärms med en lösning af platodipyridinklorid. Det sålunda framställda saltet är



Analys:

1. 0,2171 gr. gaf 0,0599 gr. Pt och 0,1432 gr. BaSO⁴ = 0,01966 gr. S.
2. 0,2152 gr. gaf 14,7 c. c. kväfgas (temp. = 10°, tryck = 770 m. m.) = 0,01783 gr. N.

		Ber.:	Fun.:
		1.	2.
Pt	195	27,66	27,59
4N	56	7,94	8,29
20C	240	—	—
22H	22	—	—
2S	64	9,08	9,06
8O	128	—	—
	<u>705</u>		

Denna kropp är svårslösligare i vatten än det neutrala sulfatet. Såsom varande en delvis omättad svafvelsyra har föreningen sur reaktion; dess sura egenskaper äro till och med så förherskande, att den med zink

utvecklar vätgas under bildning af ett dubbelsalt. Kristallsystemet är det monosymmetriska. $\beta = 86^{\circ}15'$. $a : b : c = 1,203 : 1 : 0,747$.

Kristallerna hafva oftast ett prismatiskt utseende genom förherskande utbildning af grundprismats ytor. Dessa jemte hemidomat $\bar{1}01$ finnas alltid. Dessutom anträffas stundom orthodiagonala planparet och hemidomat 101 .

Vinkelmätningar:

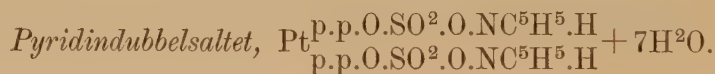
$$110 : \bar{1}10 = 79^{\circ}36'$$

$$110 : \bar{1}01 = 108^{\circ}8,5'$$

$$100 : 101 = 55^{\circ}29'$$

Särskildt intresse har detta sura sulfat, emedan det, så vidt jag kunnat finna, är den först bekanta platinaförening af detta slag. Af ammoniakbaserna hafva nemligen inga analogt sammansatta kroppar erhållits, om än Cleve af Reises första bas erhållit sura sulfat af mera komplicerad sammansättning.

Att sist beskrifna sulfat har ofvan angifna sammansättning, bekräftas äfven af de erhållna dubbelsalterna. Så har jag genom tillsats af pyridin erhållit



Detta salt bildar stora, snedvinkliga kristaller, som vid förvaring i luften och ännu lättare vid upphettning till 100° afgifva kristallvattnet och 2 mol. pyridin under bildning af nyss nämnda sura sulfat.

Analys:

1. 0,2606 gr. gaf 0,0506 gr. Pt och 0,1214 gr. $\text{BaSO}_4 = 0,0167$ gr. S.

2. 0,3547 gr. gaf 26,9 c. c. qväfgas (temp. = $18,5^{\circ}$, tryck = 755 m. m.) = 0,03077 gr. N.

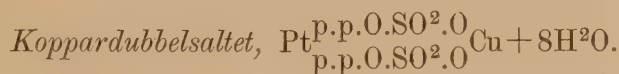
3. 0,3919 gr. förlorade vid 100° 0,1127 gr. och gaf 0,0763 gr. Pt.

4. 0,2884 gr. förlorade vid 80° 0,0831 gr. och gaf 0,0565 gr. Pt.

Ber.:			Fun.:			
			1.	2.	3.	4.
Pt	195	19,72	19,42	—	19,47	19,59
6N	84	8,49	—	8,68	—	—
30C	360	—	—	—	—	—
46H	46	—	—	—	—	—
2S	64	6,48	6,41	—	—	—
15O	240	—	—	—	—	—
	989					
2p + 7H ² O		28,72	—	—	28,76	28,82

Några kristallmätningar hafva ej kunnat företagas, då saltet som nämndt vittrar mycket hastigt.

Genom att koka en lösning af det sura platodipyridinsulfatet med kopparoxidhydrat erhåller man en lösning, som efter afdunstning afsätter vackra kristaller af



Analys:

1. 0,3857 gr. gaf 0,0834 gr. Pt.

2. 0,365 gr. förlorade vid 85° 0,062 gr. och gaf 0,1855 gr. BaSO⁴ = 0,02547 gr. S. samt 0,0319 gr. Cu²S = 0,02543 gr. Cu.

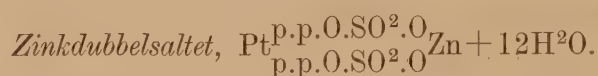
Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	21,43	21,62	—
4p	316	—	—	—
2S	64	7,03	—	6,98
Cu	63	6,92	—	6,97
8O	128	—	—	—
8H ² O	144	15,82	—	16,99
	910			

Saltet kristalliserar i vackert blåfärgade kristaller tillhörande monoklina systemet, $\beta = 88^\circ 60,5'$, $a : b : c = 0,9654 : 1 : 3,0716$. Endast grundpyramiden och basiska planparet hafva anträffats utbildade, hvarför kristallerna hafva utseende af dubbla eller enkla, stympade pyramider.

Vinkelmätningar:

	Fun.:	Ber.:
111 : 001	76°07'*	—
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$: 001	78°23,5'*	—
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	89°9'*	—
111 : 1 $\bar{1}\bar{1}$	84°48'	84°48'
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	86°38'	86°52'

De optiska axlarna framträda å basiska planet; deras plan är parallelt med symmetriplanet. Dubbelbrytningen negativ; $\rho > 0$; axelvinkeln ungefär 40°, normalens lutning mot första bissectrisen ungefär 7,5°.



Detta salt bildas, då zinkoxid behandlas med en lösning af det sura sulfatet, äfvensom då zink under vätgasutveckling löses deri. Saltet af-sätter sig i vackra kristaller med 12 mol. kristallvatten. Detta synes ej genom upphettning kunna utdrifvas. Vid 100° förlorar saltet i vikt, men vid förvaring i fria luften upptager så torkadt salt vatten.

Analys:

1. 0,1943 gr. behandlades enligt Claëssons metod för svafvelbestämning. Glödgningsåterstoden digererades upprepade gånger med salpetersyra för aflägsnande af zinksulfat. Det dervid olösta behandlades med kungsvatten, och platinan fälades med salmiak. Det af salpetersyran utlösta förenades med den svafvelsyra, som öfvergått i förlaget. Så erhöles 0,0381 gr. Pt och 0,093 gr. $\text{BaSO}_4 = 0,01277$ gr. S.

2. 0,1257 gr. gaf vid fällning med kolsyradt alkali 0,0134 gr. $\text{ZnO} = 0,0108$ gr. Zn.

		Ber.:	Fun.:	
				1. 2.
Pt	195	19,82	19,61	—
4N	56	—	—	—
2S	64	6,50	6,57	—
Zn	65	6,61	—	6,81
20C	240	—	—	—
44H	44	—	—	—
20O	320	—	—	—
		984		

Saltets utseende, afräknadt färgen, påminner i hög grad om koppar-dubbelsaltet. Kristallerna uppträda sålunda såsom dubbla eller enkla pyramider af monoklina systemet. De ytor som anträffats, äro grundpyramiden och basiska planet, den förras ytor med glasglans, det senare med perlemorglans. Genomgångar parallela med basiska planet. Dubbelbrytningen negativ. Stark dispersion: för rött ljus är axelvinkeln ungefär 71° och för violett ljus ungefär 68° . Då pyramidytorna oftast äro refflade, har jag ej kunnat verkställa fullständiga vinkelmätningar. Pyramidytornas vinklar mot basplanet äro ungefär $75^{\circ} 11'$ och $78^{\circ} 6'$.

Af platodipyridinsulfatet kan man genom fällning med en beräknad mängd undersvafvelsyrad baryt erhålla



Saltet är lösligt i vatten och kristalliserar derur i långa nålar. Dessa vittra mycket hastigt i luften, så att kristallvattnet redan under saltets torkning mellan papper bortgår. Vid upphettning till 100° tilltager saltet i vikt, förmodligen beroende på upptagande af syre.

Analys:

0,1002 gr. mellan papper torkadt salt gaf 0,0291 gr. Pt och 0,0675 gr. $\text{BaSO}_4 = 0,00926$ gr. S.

Beräkningarna äro gjorda under förutsättning, att saltet var vattenfritt.

		Ber.:	Fun.:
Pt	195	29,06	28,94
4p	316	—	—
2S	64	9,54	9,25
6O	96	—	—
		671	



För att erhålla sulfitet af platodipyridin har jag inledt svafvelsyrlighet i karbonatets lösning. Kolsyran går bort, och lösningen utvecklar stark lukt af pyridin. Efter behörig koncentrerings afsätta sig tafvelför- miga kristaller af ofvan nämnda dubbelsalt. På detta sätt har jag sålunda

ej kunnat erhålla sulfitet. Tillsättes pyridin till dubbelsaltets lösning, afsätter sig likväl vid frivillig afdunstning samma salt oförändradt. Vid 90° förlorar dubbelsaltet 6 mol. kristallvatten.

Analys:

1. 0,2707 gr. gaf 0,0906 gr. Pt och 0,1039 gr. $\text{BaSO}_4 = 0,014265$ gr. S.

2. 0,28 gr. förlorade vid 85° 0,0263 gr. och gaf 0,0931 gr. Pt.

3. 0,2629 gr. förlorade vid 90° 0,0240 gr. och gaf 0,0931 gr. Pt.

4. 0,3127 gr. gaf 20 c. c. qväfgas (temp. = 13°, tryck = 748 m. m.) = 0,0232 gr. N.

5. 0,3065 gr. gaf 19,4 c. c. qväfgas (temp. = 12,5°, tryck = 762 m. m.) = 0,02299 gr. N.

6. 0,4153 gr. gaf 0,4655 gr. $\text{CO}_2 = 0,012695$ gr. C. och 0,15 gr. $\text{H}_2\text{O} = 0,01666$ gr. H.

Ber.:

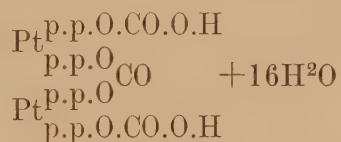
Fun.:

			1.	2.	3.	4.	5.	6.	med.
2Pt	390	33,39	33,47	33,25	33,17	—	—	—	33,30
6N	84	7,19	—	—	—	7,43	7,50	—	7,46
30C	360	30,82	—	—	—	—	—	30,57	30,57
46H	46	3,94	—	—	—	—	—	4,01	4,01
2S	64	5,48	5,27	—	5,62	—	—	—	5,44
14O	224	19,18	—	—	—	—	—	—	19,22
	1168	100,00							100,00
6H ₂ O		9,25	—	9,38	9,12	—	—	—	

Då man till en lösning af detta salt sätter en utspädd, starkare syra, erhåller man en hvit, af fina nålar bestående fällning af det förut beskrifna sura platodipyridinsulfitet (se sid. 19). Ur filtratet härifrån får man efter koncentrerung platodipyridinsalt af den syra man användt. Var detta svafvelsyra, erhåller man surt platodipyridinsulfat. Dessa omständigheter synas mig bevisa, att förevarande förening är ett dubbelsalt och således ej bör skrivas med halfverad formel: $\text{Pt}^{\text{p.p.}}_{\text{p.}}\text{O}^{\text{O}}\text{SO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Sättet för saltets sönderdelning utgör ett vackert exempel på den sträfvan, som öfverallt inom kemiens område gör sig gällande, till bildning af neutrala produkter. Den tillsatta syran, som i styrka är svafvelsyrligheten öfverlägsen,

ingår förening med den starkare af de i dubbelsaltet ingående baserna, och svafvelsyrligheten stannar i förening med den svagare. I en vattenlösning af dubbelsaltet fälls ej svafvelsyrligheten af klorbarium. Denna omständighet äfvensom den starka tendensen till saltets bildning af 2 mol. dipyridinsalt genom förlust af 2 mol. pyridin antyder, att svafvelsyrligheten här är bunden med mer än vanlig styrka. Saltet synes kristallisera i triklina systemet. Endast tre par ytor hafva anträffats. Antagas dessa vara de tre planparen, blifva axlarnes lutningsvinklar enligt mätningar, som dock ej tillåtit önskvärd skärpa: $77^{\circ}2'$, $85^{\circ}29'$, $90^{\circ}1'$.

Platodipyridinkarbonat erhålles genom hydratets förvaring i luften eller lättare genom att inleda kolsyra i hydratets lösning. Utan att först framställa hydratet kan man erhålla karbonatet, om man först utfäller svafvelsyran ur sulfatet med barythydrat i något öfverskott, derpå inleder kolsyra, upphettar på vattenbad och filtrerar. Ur lösningen, som genom försigtig afdunstning kan koncentreras, afsätta sig lättlösliga kristaller af ett surt kolsyradt salt af sammansättningen.



Analyserna angifva icke tillräckligt tydligt, om saltet innehåller 15 eller 16 mol. kristallvatten. Då emellertid saltet vittrar i luften, är det möjligt, att vid torkningen mellan papper en del af det bundna vattenet förlorats, och att således analyserna angifva för låga resultat. Derför har jag antagit den högre vattenhalten af de ifrågasatta vara den riktiga. Vid upphettning till 70° afger saltet sitt kristallvatten utom 4 mol., som ej synas kunna aflägsnas, utan att pyridin samtidigt utdrifves ur föreningen. En sådan sönderdelning börjar inträda vid 100° . Analys af mellan papper torkadt salt:

1. 0,2768 gr. förlorade vid 70° 0,0382 gr.
2. 0,2681 gr. förlorade vid 70° 0,0374 gr.
3. 0,6064 gr. förlorade vid 70° 0,0854 gr.
4. 0,7659 gr. gaf vid kolsyrebestämning med Will-Fresenii apparat 0,069 gr. CO^2 .

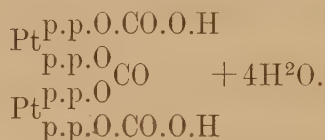
Ber.: Fun.:

		1.	2.	3.	4.
2Pt	390	—	—	—	—
8p	632	—	—	—	—
3CO ²	132	8,85	—	—	9,01.
2H	2	—	—	—	—
3O	48	—	—	—	—
4H ² O	72	—	—	—	—
12H ² O	216	14,48	13,80	13,95	14,08
	1492				

Analys af vid 70° torkadt salt:

- 0,2307 gr. gaf 0,0712 gr. Pt.
- 0,1951 gr. gaf 0,0596 gr. Pt.
- 0,2121 gr. gaf 0,0652 gr. Pt.
- 0,2386 gr. gaf 0,3547 gr. CO² = 0,0967 gr. C och 0,0848 gr. H²O = 0,0094 gr. H.
- 0,26 gr. gaf 0,385 gr. CO² = 0,0105 gr. C och 0,09 gr. H²O = 0,01 gr. H.
- 0,2042 gr. gaf 15,6 c. c. qväfgas (temp. = 18°, tryck = 774 m. m.) = 0,01834 gr. N.

Beräkningarna äro gjorda enligt formeln:



Ber.: Fun.:

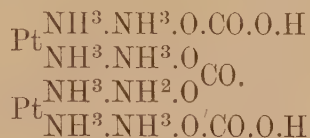
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	med.
2Pt	390	30,56	30,86	30,55	30,74	—	—	30,72
8N	112	8,76	—	—	—	—	8,98	8,98
43C	516	40,44	—	—	—	40,61	40,38	40,49
50H	50	3,92	—	—	—	3,94	3,85	3,89
13O	208	16,32	—	—	—	—	—	15,92
	1276	100,00						100,00

Detta salt har alkalisk reaktion, och dess kolsyra utdrifves lätt af andra syror. Såsom varande ett surt salt har det en något ovanlig sam-

mansättning. Föreningen är dock ej ensam i sitt slag. Oafsedt ammoniakens s. k. sesquikarbonat, hvars sammansättning är att uppfatta annorlunda, har REISET af motsvarande ammoniakbas utom det neutrala och det normalt sura saltet erhållit motsvarande sura karbonat.¹ Då han lät sin första bas ur luften upptaga kolsyra, erhöll han neutralt salt och genom att i en kall lösning af basen inleda kolsyra fick han det normalt sura saltet. Då han kokade en vattenlösning här af, erhöll han ett salt af sammansättningen



eller med atomer:



Då jag genom analoga förfaringssätt blott erhållit ett enda karbonat af platodipyridin, synes detta vara den normala föreningsformen mellan kolsyra och nämnda bas.



har jag erhållit dels af kloriden med 2 mol. silfverniträt dels af platosemidipyridinnitratet med pyridin på sätt, som förut (sid. 25) angifvits. Vattenlösningen afsätter vackra, vattenfria kristaller.

Analys:

1. 0,2263 gr. gaf 0,0695 gr. Pt.
2. 0,4247 gr. gaf 48,2 c. c. qväfgas (temp. = 13°, tryck = 751 m. m.) = 0,05628 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	30,71	30,71	—
6N	84	13,23	—	13,25
20C	240	—	—	—
20H	20	—	—	—
6O	96	—	—	—
	635			

¹ Annales de Chimie et de Physique Bd. XI. p. 424.

Nitratet afger ej pyridin vid upphettning, förr än det vid 140—150° börjar svärtas. Af alla de enkla dipyridinsalter jag undersökt synes detta salt hålla pyridin starkast bunden. I jämförelse med andra salter af denna bas är nitratet svårlöst i vatten. Kristallerna tillhöra monoklina systemet. $\beta = 83^{\circ}7'$. $a:b:c = 1,5113:1:0,8623$. Vanligen finnas endast grundprismat och hemidomat $\bar{1}01$ utbildade. Stundom uppträda derjemte ortho- och klinodiagonala planparen samt hemidomat 101 .

Vinkelmätningar:

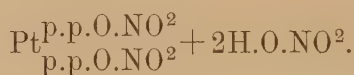
$$100:110 = 41^{\circ}8'*$$

$$100:101 = 55^{\circ}11'*$$

$$101:\bar{1}01 = 59^{\circ}14'*$$

$$110:\bar{1}01 = 105^{\circ}2' \text{ ber.: } 105^{\circ}2'$$

Behandlas en lösning af platodipyridinnitrat med salpetersyra under uppvärmning, utkristallisera vid afsvälning tafvelformiga eller prismatiska kristaller, som synas bestå af platodipyridinnitrat och 2 mol. salpetersyra, således



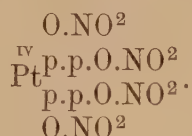
Analys:

1. 0,2767 gr. gaf 0,0703 gr. Pt.
2. 0,2023 gr. gaf 26,1 c. c. qväfgas (temp. = 10,5°, tryck 767 m. m.) = 0,03153 gr. N.
3. 0,2665 gr. gaf 0,0673 gr. Pt.
4. 0,3054 gr. gaf 0,079 gr. Pt.
5. 0,359 gr. gaf 45,7 cc. qväfgas (temp. = 17°, tryck = 771 m. m.) = 0,005376 gr. N.

Ber.:			Fun.:				
			1.	2.	3.	4.	5.
Pt	195	25,62	25,41	—	25,35	25,87	—
8N	112	14,72	—	15,53	—	—	14,98
20C	240	31,54	—	—	—	—	—
22H	22	2,89	—	—	—	—	—
12O	192	25,23	—	—	—	—	—
	761	100,00					

Detta salt kan icke existera i en lösning, som icke är salpetersur. Försöker man nemligen omkristallisera det genom att lösa i vatten, erhåller man kristaller af det normala nitrattet. Vid 45° aftager det ej i vigt, men vid ungefär 70° smälter det under afgifvande af sura ångor; fortsättes upphettningen, antager det småningom fast form.

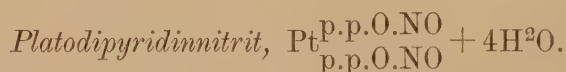
Ofvanstående analyser stämma äfvenledes med formeln



Också skiljer sig denna formel kvantitativt från den antagna formeln endast genom ett minus af 2 at. väte. Flera omständigheter tala emellertid mot antagandet, att saltet skulle vara en förening med 4-värdig platina. Först och främst är, såsom nyss är angifvet, hälften af salpetersyran så löst bunden, att man näpperligen kan antaga den vara direkt bunden vid platinan. De ammoniakföreningar, i hvilka man funnit sig föranlåten att antaga 4-värdig platina med direkt vid metallen bunden salpetersyra, äro nemligen ganska beständiga. Så t. ex. kan nitrato-platinaminitrat lösas i kokande vatten utan sönderdelning, och motsvarande nitrato-nitrit aftager ej i vigt vid upphettning till 100°. Vidare sker vid bildningen af förevarande nitrat ingen utveckling af gulröda ångor, såsom ju skulle vara fallet, om syran verkade oxiderande; och jag har en gång vid saltets framställning använt så stora kvantiteter nitrat, att sådana gaser ej borde undgått uppmärksamheten. Slutligen har jag, såsom längre fram skall visas, utaf platinicumföreningar med salpetersyra erhållit derivater af liknande art, der således till en molekul med 4-värdig platina lagrat sig en eller tvenne molekyler salpetersyra. Och vill man icke i dessa senare föreningar antaga 5- och 6-värdig platina, måste man, då så vidt jag kan finna, intet annat antagligt förklaringsätt står till buds, afstå från förklaringen af deras konstitution och tills vidare skriva dem såsom ett slags molekulära föreningar. I hvarje händelse torde salpetersyrans närvaro i sådana salter ej vara mera oförklarlig än kristallvattnet i andra salter, om än dess förekomst på detta sätt är ojemförligt mera sällsynt än vattnets.

För att möjligen erhålla ett klornitrat af sammansättningen $\text{Pt}_{\text{p.p.Cl}}^{\text{p.p.O.NO}^2}$ har jag behandlat platodipyridinkloriden med 1 mol. silfverniträt. Försöket kröntes emellertid ej med framgång: ur lösningen kristalliserade både oförändrad klorid och nitrat; förmodligen hade hälften af kloriden öfverförts till nitrat och resten blifvit oangripen.

Då platodipyridinnitratet, som anfördt är, håller pyridin fast bunden, trodde jag mig böra göra ett försök att i molekulen införa ytterligare 2 mol. pyridin genom kokning. Detta lyckades dock ej. Vid frivillig afdunstning afsatte nemligen produkten kristaller af oförändradt nitrat. Platinan kan således ej föranleda sammankoppling af flera än 2 mol. pyridin. Äfven i detta fall är denna qväfvebas alltså analog med ammoniak.



Detta salt har jag framställt af platodipyridinkloriden med 2 mol. silfvernitrit, uppslammadt i vatten. Uppvärmning är ej tillätlig, emedan det bildade nitritet dervid kan sönderdelas. Efter ett par dagar är omsättningen fullständig, åtminstone så vida blandningen stundom omskakas. Vid frivillig afdunstning afsätter sig saltet ur starkt koncentrerad lösning såsom refflade prismor af ungefär samma utseende som kalisalpeter. Kristallvattnet och 2 mol. pyridin bortgå vid upphettning till 100° .

1. 0,1801 gr. förlorade vid 100° 0,0615 gr. och gaf 0,0511 gr. Pt.
2. 0,1811 gr. förlorade vid 100° 0,0614 gr. och gaf 0,0515 gr. Pt.
3. 0,2671 gr. gaf 29,3 c. c. qväfgas (temp. = $14,5^\circ$, tryck = 752 m. m.) = 0,03404 gr. N.

Ber.:			Fun.:		
			1.	2.	3.
Pt	195	28,89	28,37	28,43	—
6N	84	12,44	—	—	12,75
20C	240	—	—	—	—
28H	28	—	—	—	—
8O	128	—	—	—	—
	675				
2p + 4H ² O		34,07	34,15	33,90	—

Sättes till en lösning af platodipyridinkloriden en equivalent mängd salpetersyrligt platinoxidulkali, uppstår en hvit fällning af



Analys:

1. 0,1498 gr. gaf 0,654 gr. Pt.
2. 0,4147 gr. gaf 44,7 c. c. qväfgas (temp. = 16°, tryck = 760 m. m.) = 0,05138 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
2Pt	390	43,82	43,66	—
8N	112	12,58	—	12,39
20C	240	—	—	—
20H	20	—	—	—
8O	128	—	—	—
	890			

Saltet är nästan olösligt i kallt vatten. I kokande vatten löses det med svårighet och anskjuter vid afsvälning såsom fina, prismatiska eller nålformiga kristaller. Utspädda syror inverka ej vid vanlig temperatur. Vid uppvärmning med sådana syror sönderdelas föreningen under bildning af platodipyridinsalt med den använda syran.

Formeln visar, att denna förening är isomer med platosemidipyridin-nitrit äfvensom med platopyridinnitrit. Under mikroskopet visar det sig emellertid skildt från båda: det består af fina nålar. Med antagande af ofvan skrifna formel blir ock reaktionsförloppet ganska enkelt:



Att sammansättningen för öfrigt är den ofvan angifna, bör man kunna afgöra äfven på ett annat sätt. Det torde nemligen vara antagligt, att om man i stället för salpetersyrligt platinoxidulkali använder detta salt

bromeradt (kaliumbromoplatinnitrit), $\text{K.O.NO.NO.O} \text{PtBr}^2$ för kloridens

behandling, reaktionen bör gå i samma riktning som förut. Är sålunda

produkten i förra fallet $\text{Pt}_{\text{p.p.O.NO.NO.O}}^{\text{p.p.O.NO.NO.O}} \text{Pt}$, bör den i senare fallet blifva

$\text{Pt}_{\text{p.p.O.NO.NO.O}}^{\text{p.p.O.NO.NO.O}}\text{PtBr}^2$. Var deremot det af platodipyridinkloriden med salpetersyrligt platinoxidulkali erhållna saltet $\text{Pt}_{\text{p.O.NO}}^{\text{p.O.NO}}$ eller dess isomera nitrit, så borde man på senare sättet erhålla en kropp af sammansättningen $\text{Br}^2\text{Pt}_{\text{p.O.NO}}^{\text{p.O.NO}}$ eller den dermed isomera föreningen. Vid det försök, som jag för afgörande af denna fråga anställde, erhöll jag af platodipyridinkloriden med kaliumbromoplatininitrit en ljusgul, flockig fällning, som tyckes vara alldeles olöslig i vatten och befans vara

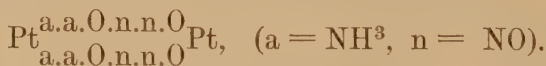


Analys:

1. 0,1747 gr. gaf 0,066 gr. Pt.
2. 0,238 gr. gaf 0,0868 gr. AgBr = 0,036933 gr. Br.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
2Pt	390	37,14	37,21	—
4p	316	—	—	—
4NO ²	184	—	—	—
2Br	160	15,24	—	15,52
	1050			

Det omtalta platodipyridinplatonitritet har sin fulla motsvarighet i den af LANG framställda föreningen af salpetersyrlig platinammin-ammoniumoxid med salpetersyrlig platinaoxidul¹, ett salt, hvarför Blomstrand uti „Chemie der Jetztzeit“ sid. 352 föreslagit formeln



Denna erhöill Lang dels af Reisets första klorur med salpetersyrligt platinoxidulkali dels af det salpetersyrliga saltet af samma bas med kaliumplatinaklorur. Den af mig använda metoden för erhållande af pyridinföreningen är således analog med det först nämnda af Langs förfaringssätt.

¹ Om salpetersyrlighetens föreningar med några platinabaser, K. Vet. Akad. Handl., f. 1864,

Platosemidipyridinsulfat ger med neutralt kromsyradt kali en brun fällning. Kokas denna med pyridin, erhålles en gul lösning, som afsätter tvenne slags kristaller, nemligen först ett svårlösligare salt, som bildar ett gult pulver på kärlets botten och slutligen vid stark koncentration en löslig förening, som befunnits vara



För att lättast erhålla saltet rent kan man afdunsta lösningen till nära torrhet, tillsätta något vatten och filtrera. Det gula pulvret stannar då olöst, och det neutrala kromatet anskjuter efter koncentrering såsom vackra, gulbruna, prismatiska taflor. Vid upphettning till 80° bortgår saltets kristallvatten, dock utan att pyridin utdrifves. Platina- och krombestämningen har utförts så, att saltet först förbränts och den dervid uppkomna återstoden vägts. Dennas vikt var platinan + kromoxid. Derpå smältes återstoden med soda och något salpeter, och smältan löstes i vatten; det i vatten olösliga vägdes och beräknades såsom platina, vigtsförlusten såsom kromoxid.

Analys:

1. 0,2522 gr. gaf 0,0678 gr. Pt och 0,0249 gr. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,0171$ gr. Cr.
2. 0,1418 gr. förlorade vid 80° 0,0209 gr. och gaf 9,4 c.c. qväfgas (temp. = 9° , tryck = 761 m.m.) = 0,01118 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	26,51	26,88	—
4N	56	7,62	—	7,88
20C	240	—	—	—
20H	20	—	—	—
Cr	52,5	7,14	6,78	—
4O	64	—	—	—
6H ² O	108	14,68	—	14,74
	735,5			

Det svårlösliga, gula kristallpulver, som vid kromatets framställning erhålles såsom biprodukt, utgöres af

Surt platodipyridinkromat, Pt^{p.p.O.CrO₂}_{p.p.O.CrO₂}O.

Beqvämare erhålles detta salt genom att fälla platosemidipyridinsulfatet med surt kromsyradt kali och koka fällningen med pyridin. Då föreningen som nämnt är synnerligen svårlöslig, måste man för att få allt i lösning använda mycket vatten. Detta kromat utgöres af små, snedt afskurna prismor. Vid 100° aftager det ej i vikt. Analysen har verkstälts såsom vid föregående salt.

0,1721 gr. gaf 0,046 gr. Pt. och 0,0354 gr. Cr²O³ = 0,0243 gr. Cr.

		Ber.:	Fun.:
Pt	195	26,79	26,73
4p	316	—	—
2Cr	105	14,42	14,12
7O	112	—	—
	728		

F. Föreningar med radikalen Platindipyridin, Pt^{iv}_{p.p.}^{p.p.}.

De salter af denna radikal, hvilka jag undersökt, äro jemförelsevis få. Framställningen har skett genom att behandla platodipyridinföreningar med saltbildare. I ett par fall har jag erhållit platinföreningar ur ett haloidsalt af platodipyridin med salpetersyra. Denna syra, som utmärkes af sin starka frändskap till platodipyridinradikalen, intager saltbildarens plats, och denna bindes direkt vid platinan.

Då klor inleds i en lösning af platodipyridinklorid, bildas ett salt, som vid lösningens frivilliga afdunstning afsätter sig såsom en af nålar bestående kristallskorpa på kärlets botten. Denna kropp är



Kristallvattnet och 2 mol. pyridin bortgå fullständigt vid 130° under bildning af kloroplatinpyridinklorid. Samma kropp afsätter sig såsom ett gult pulver vid vattenlösningens frivilliga afdunstning, hvilket gör, att förevarande förening är svår att erhålla ren.

Analys:

1. 0,272 gr. gaf 0,0673 gr. Pt och 0,1943 gr. AgCl = 0,04807 gr. Cl.
2. 0,2618 gr. förlorade vid 130° 0,0954 gr. och gaf 0,0658 gr. Pt.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	25,03	24,74	25,13
2p	158	—	—	—
4Cl	142	18,23	17,67	—
2p + 7H ² O	284	36,46	—	36,44
	779			

Af förut (sid. 27) beskrifna platodipyridinkloroplatinat har jag genom behandling med klorvatten i tillräcklig mängd erhållit en brunfärgad lösning, som vid afdunstning gaf kristaller af



Analys:

1. 0,1143 gr. gaf 0,045 gr. Pt.
2. 0,1729 gr. gaf 0,0677 gr. Pt.
3. 0,1996 gr. gaf 0,079 gr Pt och 0,2229 gr. AgCl = 0,05515 gr. Cl.

Ber.:			Fun.:		
			1.	2.	3.
2Pt	390	39,39	39,28	39,16	39,58
4p	316	—	—	—	—
8Cl	284	28,69	—	—	27,63
	990				

Sedan saltet kristalliserat ut, är det svårlösligt i vatten. Dock är det genom lösligheten skildt från de båda isomera kloriderna, $\text{Cl}^2\text{Pt}_{\text{Cl}}^{\text{p.p.Cl}}$ och $\text{Cl}^2\text{Pt}_{\text{p.Cl}}^{\text{p.Cl}}$. Ur vattenlösning kristalliserar det i nära rätvinkligt afskurna prismor af brunröd färg.

Då platodipyridinsulfat behandlas med klorvatten, sker ingen inverkan vid vanlig temperatur; vid uppvärmning afskiljer sig småningom klo-

roplatinpyridinklorid. Härvid måste svafvelsyra frigöras; denna kan förena sig med oförändradt sulfat till bildning af surt salt. Derför erhåller man vid lösningens frivilliga afdunstning utom oförändradt neutralt sulfat äfven surt jemte en mycket löslig, otydligt kristalliserande produkt, som förmodligen är en blandning af flera salter. Den innehåller klor, hvarför *klorosulfat* möjligen kan förefinnas deri; rent har det emellertid ej kunnat erhållas.



För att erhålla denna förening har jag under uppvärmning behandlat platonitratets lösning med klor. Härvid afskiljes något kloroplatinpyridinklorid, och kloreu upptages blott med svårighet af nitratet. Efter en timmes kokning med öfverskott af klor, utkristalliserade nemligen, då löningen fick afsvauna, en del af det använda nitratet oförändradt. Förnyad klorering, hvarvid längre upphettning användes, öfverförde allt till en mycket löslig, i fina nålar kristalliserande förening af nyss angifna sammansättning. Vid 100° afger saltet kristallvattnet, utan att pyridin bortgår.

Analys:

1. 0,3052 gr. gaf 0,083 gr. Pt och 0,1124 gr. AgCl = 0,0278 gr. Cl.

2. 0,2204 gaf 0,0593 gr. Pt.

3. 0,3015 gr. förlorade vid 100° 0,0072 gr. och gaf 28,8 c. c. qväf-gas (temp. = 8°, tryck = 763 m. m.) = 0,03492 gr. N.

Ber.:			Fun.:		
			1.	2.	3.
Pt	195	26,93	27,20	26,91	—
6N	84	11,60	—	—	11,58
20C	240	—	—	—	—
20H	20	—	—	—	—
2Cl	71	9,81	9,11	—	—
6O	96	—	—	—	—
H ² O	18	2,49	—	—	2,39
	724				

Silfverniträt ger vid vanlig temperatur icke någon fällning i saltets lösning. Liksom vid ammoniakföreningarna är fallet, tyckes således i detta salt den direkt vid metallen bundna haloiden vara fast med en ovanlig styrka.

Behandlas platodipyridinnitratet med brom, erhåller man



Äfven vid denna operation afskiljes en mindre qvantitet olösligt pulver, som dock ej blifvit närmre undersökt. Svårigen lyckas man öfverföra hela den använda nitratmängden till bromnitrat. Emellertid kan detta senare salt genom omkristallisering lätt erhållas rent, då oförändradt nitrat först utkristalliserar. Bromnitratet bildar tafvelformiga, mycket lösliga, bruna kristaller. Då dessa genast efter upptagningen ur vätskan börja vittra, har deras vattenhalt ej kunnat bestämmas. Under exsiccator torkadt salt är vattenfritt; vid analyserna har så erhållet material användts.

Analys:

1. 0,235 gr. gaf 0,0578 gr. Pt och 0,1095 gr. AgBr = 0,04659 gr. Br.

2. 0,22 gr. gaf 20 c. c. qväfgas (temp. = 13°, tryck = 761 m. m.) = 0,02362 gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
Pt	195	24,53	24,60	—
6N	84	10,56	—	10,73
20C	240	—	—	—
20H	20	—	—	—
2Br	160	20,07	19,82	—
6O	96	—	—	—
	795			

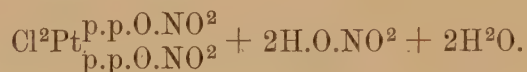
Detta salt visar det märkvärdiga förhållandet, att den ena bromatomen är lösare bunden än den andra. Sättes nemligen silfverniträt till en varm vattenlösning af saltet, fälles blott hälften af dess bromhalt. Så gaf 0,1757 gr. vattenfritt salt 0,043 gr. AgBr = 0,01829 gr. Br.

Denna brommängd utgör 10,41 %.

Enligt beräkning är saltets halfva bromhalt = 10,03 %.

Emellertid har jag ej haft så stora kvantiteter till mitt förfogande, att jag kunnat undersöka den produkt, som bildas genom den ena bromatomens aflägsnande på detta sätt. Vid upphettning utvecklar saltet lukt af brom; hålles temperaturen en längre tid vid 100°, erhåller man efter produktens lösning i vatten och koncentrerings kristaller af platodipyridinnitrat jemte en saltblandning, som ej blifvit närmre undersökt. Följaktligen kunna båda bromatomerna utdrifvas genom upphettning.

Då platodipyridinkloriden behandlas med stark salpetersyra i värme, utvecklas gulröda ångor, och vid afsvälning anskjuta stora, prismatiska kristaller af ljusgul färg. Den kvantitativa sammansättningen af detta salt kan uttryckas medelst formeln:



Analys:

1. 0,2993 gr. mellan papper torkadt salt gaf 0,0668 gr. Pt.
2. 0,3678 gr. gaf 0,0828 gr. Pt.
3. 0,2715 gr. gaf 0,0609 gr. Pt och 0,0913 gr. AgCl = 0,02258 gr. Cl.
4. 0,169 gr. gaf 18,2 c.c. qväfgas (temp. = 10°, tryck = 772 m.m.) = 0,02211 gr. N.
5. 0,44 gr. gaf 0,4718 gr. CO² = 0,1287 gr. C och 0,1168 gr. H²O = 0,013 gr. H.
6. 0,3378 gr. gaf 0,3384 gr. CO² = 0,0923 gr. C och 0,0895 gr. H²O = 0,00994 gr. H.

Ber.:

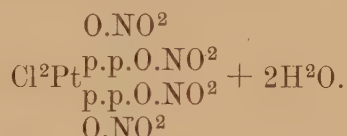
Fun.:

			1.	2.	3.	4.	5.	6.	med.
Pt	195	22,47	22,32	22,51	22,48	—	—	—	22,44
8N	112	12,90	—	—	—	13,08	—	—	13,08
20C	240	27,65	—	—	—	—	27,28	27,32	27,30
26H	26	3,00	—	—	—	—	2,96	2,94	2,95
2Cl	71	8,18	—	—	8,32	—	—	—	8,32
14O	224	25,80	—	—	—	—	—	—	25,91
	868	100,00							100,00

Klorhalten fälles ej af silfversalt — ej ens vid upphettning. Kristallvattnet har ej kunnat direkt bestämmas, emedan saltet redan vid 80° börjar utveckla nitrösa ångor. Vid försök att omkristallisera saltet ur ej salpetersur lösning, sönderdelas åtminstone en del deraf under förlust af salpetersyra. Genom långvarig upphettning till 100° aflägsnas 2 mol. salpetersyra, och efter lösning och koncentrering erhållas kristaller af kloroplatindipyridinnitrat. Omvänt har jag af detta senare salt genom tillsats af salpetersyra erhållit kristaller af samma utseende och sammansättning som de af kloriden med salpetersyra erhållna.

0,2191 gr. så framställt salt gaf nemligen 0,0494 gr. Pt = 25,55 % och 0,076 gr. AgCl = 0,0188 gr. Cl = 8,59 %.

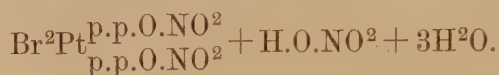
Dessa omständigheter synas bevisa, att i saltet måste finnas en komplex af samma byggnad som kloroplatindipyridinnitratet, eller $\text{Cl}^2\text{Pt}^{\text{p.p.O.NO}^2}_{\text{p.p.O.NO}^2}$. Huru den salpetersyra, som ej inrymmes i denna komplex, är bunden, tilltror jag mig ej att kunna afgöra. Genom att antaga sexvärdig platina, kunde man få formeln:



Då denna formel endast genom tvenne atomer väte skiljer sig från den ofvan begagnade formeln, kan man ej genom analys afgöra, hvilken af dem eger företrädet. Så länge man emellertid ej från andra håll har funnit bevis för platinans förmåga att verka såsom sexvärdig enkel atom, torde den sist skrifna formeln vara allt för vågad. Härtill kommer, att jag, såsom strax skall visas, af platodipyridinbromiden med salpetersyra erhållit en förening, som utom en „kärna“ af bromoplatindipyridinbromid innehåller en mol. salpetersyra med lösare sammanhang med „kärnan“. Antager man i sist beskrifna kloronitrat 6-värdig platina, måste man i denna kropp konseqvent antaga 5-värdig metall, något som torde vara allt för djerft.

Behandlas platodipyridinbromiden utan uppvärmning med utspädd salpetersyra, erhåller man en obetydlig fällning af ett ljusbrunt pulver,

som ej blifvit undersökt, och ur lösningen afsätta sig vid frivillig afdunstning kristaller af förut beskrifna bromonitrat. Användes stark syra och någon upphettning, blir fällningen rikligare, och vid afsvalning anskjuta kristaller af platodipyridinnitrat jemte en blandning af andra produkter. Tillsättes deremot den starka syran försigtigt utan uppvärmning, uppkommer visserligen samma fällning men i mindre mängd; lösningen afsätter efter hand flera salter. Först utkristalliserar nyss omtalta förening såsom vackra gulbruna kristaller af sammansättningen

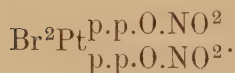


Analys:

1. 0,2436 gr. mellan papper torkadt salt gaf 0,0523 gr. Pt.
2. 0,3012 gr. gaf 0,0659 gr. Pt och 0,1245 gr. AgBr = 0,05297 gr. Br.
3. 0,1990 gr. gaf 18,2 c. c. qväfgas (temp. = 9°, tryck = 766 m. m.) = 0,002198 gr. N.
4. 0,283 gr. gaf 26 c. c. qväfgas (temp. = 13°, tryck = 763 m. m.) = 0,030777 gr. N.
5. 0,3056 gr. gaf 0,3013 gr. CO² = 0,0822 gr. C och 0,0886 gr. H²O = 0,0099 gr. H.

Ber.:			Fun.:					
			1.	2.	3.	4.	5.	med.
Pt	195	21,38	21,47	21,51	—	—	—	21,49
7N	98	10,75	—	—	11,05	10,88	—	10,96
20C	240	26,32	—	—	—	—	26,90	26,90
27H	27	2,96	—	—	—	—	3,24	3,24
2Br	160	17,54	—	17,59	—	—	—	17,59
12O	192	21,05	—	—	—	—	—	19,82
	912	100,00						100,00

Vid förvaring i luften antager saltet en mera mörkbrun färg, under det en svag lukt af sura gaser kan förnimmas. Ännu lättare sönderdelas det vid upphettning. Bromhalten fälles åtminstone delvis af silfversalt. Genom behandling med en mol. pyridin kan man ur saltet aflägsna en mol. salpetersyra under bildning af förut beskrifna bromonitrat,



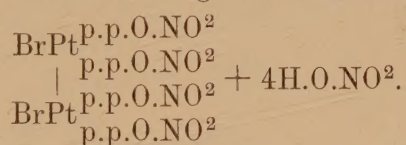
Då moderluten efter föregående salt får ytterligare afdunsta, äfvensom då en salpetersur lösning af samma salt lindrigt uppvärms, erhåller man röda, prismatiska kristaller, som gruppera sig i vårtlika samman-
gyttringar. Af detta salt har jag tyvärr ej lyckats erhålla så stora quan-
titeter, att jag kunnat fullständigt bestämma dess sammansättning. Af
de analyser jag anställt vill det synas, som skulle förhållandet mellan
atomantalet af ämnena platina, brom och kväfve vara

$$\text{Pt} : \text{Br} : \text{N} = 1 : 1,5 : 8$$

Resultaten af analyserna äro nemligen i procent: $\text{Pt} = 21,60$, $\text{Br} = 13,91$,
 $\text{N} = 12,69$. I hvarje fall är denna förening ett öfvergångsstadium, ty då
den salpetersura lösning, hvarur den afsätter sig, upphettas en stund på
vattenbad, erhåller man knappt mera några kristaller af detta slag, utan
i stället afsätter den ljusgula lösningen vackra, mörkbruna kristaller, hos
hvilka förhållandet mellan nyss nämnda ämnens antal atomer är

$$\text{Pt} : \text{Br} : \text{N} = 1 : 1 : 8.$$

Emellertid har jag ej heller af denna förening hunnit framställa så stora
quantiteter, att jag kunnat närmre undersöka dess egenskaper. De gjorda
bestämningarna äro dock, såsom jag tror, tillräckliga för afgörande af för-
eningens kvantitativa sammansättning. Denna kan uttryckas genom formeln



Analys:

1. 0,1961 gr. gaf 0,0461 gr. Pt. och 0,044 gr. $\text{AgBr} = 0,01872$ gr. Br.
2. 0,1592 gr. gaf 18,1 c. c. kväfgas (temp. $= 15^\circ$, tryck $= 763$ m.
m.) $= 0,002123$ gr. N.

Ber.:			Fun.:	
			1.	2.
2Pt	390	23,19	23,51	—
16N	224	13,32	—	13,33
40C	480	—	—	—
44H	44	—	—	—
2Br	160	9,51	9,54	—
24O	384	—	—	—
	1682			

Vid förvaring i luften blekas kristallerna långsamt på ytan. Bromen fälles åtminstone delvis af silfversalt.

Då en differens af en atom väte icke synbart inverkar på analysen, skulle man i stället för ofvan angifna formel kunna använda den half-

verade, eller $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{O.NO}^2 \\ \text{p.p.O.NO}^2 \\ \text{Br} \end{smallmatrix} + \text{H.O.NO}^2$. Såsom stöd för det af mig be-

gagnade skriftsättet kan emellertid anföras, att denna förening erhållits på analogt sätt med de ammoniakföreningar, i hvilka man funnit sig för-
anlåten antaga en sexvärdig dubbelatom af platinan. Dessa erhållas nem-
ligen genom att ur en platinicumförening med tvenne direkt vid platinan
bundna haloidatomer genom inverkan af ammoniak borttaga halfva haloid-
mängden. Härigenom blir en af platinans angreppspunkter ledig; jem-
vigten återställes genom att tvenne platinaatomer binda hvarandra. På
samma sätt har denna förening uppkommit ur det å sid. 51 beskrifna
bromonitratet genom aflägsnande af halfva bromhalten. En olikhet är,
att saltbildaren här i följd af lös bindning nära nog sjelfmant utträder,
då deremot vid ammoniakföreningarna erfordras starkare inverkan utifrån
för en sådan förändring.

De dipyridinföreningar jag erhållit äro sålunda:

E. Af platodipyridin.

Klorid, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.p.Cl} \\ \text{p.p.Cl} \end{smallmatrix} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Kloroplatinit, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.p.ClCl} \\ \text{p.p.ClCl} \end{smallmatrix} \text{Pt}$.

Kloroplatinat, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.p.ClCl} \\ \text{p.p.ClCl} \end{smallmatrix} \text{PtCl}^2$.

Zinkdubbelsalt, $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{p.p.ClCl} \\ \text{p.p.ClCl} \end{smallmatrix} \text{Zn}$.

Kadmiumdubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}_{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}\text{Cd}$.

Qvicksilfverdubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}_{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}\text{Hg}$ (?).

Koppardubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}_{\text{p.p.}\overline{\text{ClCl}}}\text{Cu} + 12\text{H}^2\text{O}$.

Bromid, $\text{Pt}^{\text{p.p.Br}}_{\text{p.p.Br}} + 5\text{H}^2\text{O}$.

Jodid, $\text{Pt}^{\text{p.p.J}}_{\text{p.p.J}}$.

Hydrat.

Sulfat, $\text{Pt}^{\text{p.p.O}}_{\text{p.p.O}}\text{SO}^2 + 9\text{H}^2\text{O}$.

Surt sulfat, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O.H}}_{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O.H}}$.

Pyridindubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O.NC}^5\text{H}^5.\text{H}}_{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O.NC}^5\text{H}^5.\text{H}} + 7\text{H}^2\text{O}$.

Koppardubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O}}_{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O}}\text{Cu} + 8\text{H}^2\text{O}$.

Zinkdubbelsalt, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O}}_{\text{p.p.O.SO}^2.\text{O}}\text{Zn} + 12\text{H}^2\text{O}$.

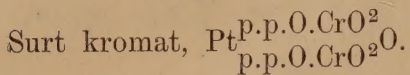
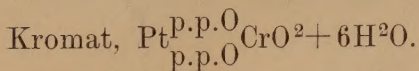
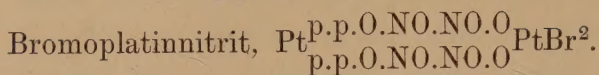
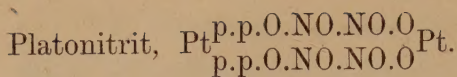
Hyposulfat, $\text{Pt}^{\text{p.p.O}}_{\text{p.p.O}}\text{S}^2\text{O}^4 + n\text{H}^2\text{O}$.

Sulfitets dubbelsalt med platopyridinsulfit, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.SO.O.p}}_{\text{p.p.O.SO.O.p}}\text{Pt} + 8\text{H}^2\text{O}$.

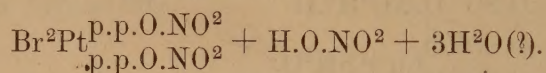
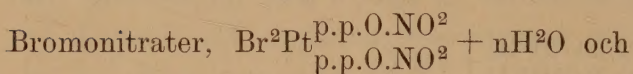
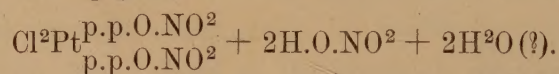
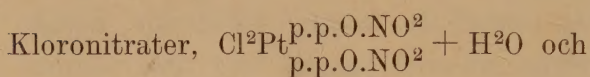
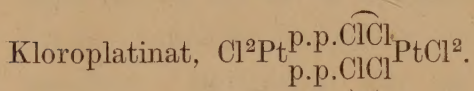
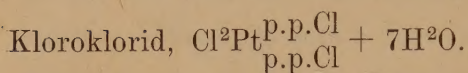
Karbonat, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.CO.O.H}}_{\text{p.p.O.CO}} + 16\text{H}^2\text{O}$.

Nitrater, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.NO}^2}_{\text{p.p.O.NO}^2}$ och $\text{Pt}^{\text{p.p.O.NO}^2}_{\text{p.p.O.NO}^2} + 2\text{H.O.NO}^2$ (?).

Nitrit, $\text{Pt}^{\text{p.p.O.NO}}_{\text{p.p.O.NO}} + 4\text{H}^2\text{O}$.



F. *Af platindipyridin.*



Af diplatindipyridin.

